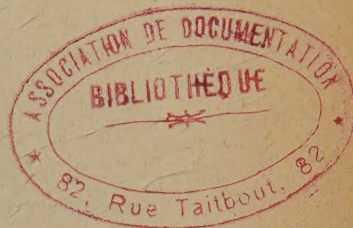


# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 AVRIL 1944.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.



## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie le décès de M. **MATHIEU LECLERC DU SABLON**, Correspondant pour la Section de Botanique, survenu à Vénéjan, Gard, le 18 mars 1944.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 12 avril au lieu du lundi 10.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

ROBERT POTIER et JACQUES LAPLUME. *Le calcul symbolique et quelques applications à la Physique et à l'Électricité.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les groupes abéliens localement compacts* <sup>(1)</sup>. Note de MM. **JEAN BRACONNIER** et **JEAN DIEUDONNÉ**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Soit  $(G_\alpha)$  une famille de groupes topologiques et, pour chaque  $\alpha$ , soit  $H_\alpha$  un sous-groupe ouvert de  $G_\alpha$ . Sur l'ensemble produit  $G = \prod_\alpha G_\alpha$ , on définit une structure de groupe topologique en prenant la structure de groupe produit de celles des  $G_\alpha$ , et comme voisinages de l'élément neutre ceux de l'élément neutre dans le groupe topologique  $H$  produit (au sens topologique) des  $H_\alpha$ . Le groupe topologique  $G$  ainsi défini sera dit le *produit local* des  $G_\alpha$  (relativement

<sup>(1)</sup> Nous utilisons la terminologie et les notations des *Éléments* de N. Bourbaki (*Actual. Scient. et Ind.*, 846, 858, 916 et 934). Voir aussi une Note récente de l'un de nous (J. BRACONNIER, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 304).



aux  $H_\alpha$ ). Il induit sur chacun des  $G_\alpha$  sa topologie initiale; si les  $H_\alpha$  sont compacts (donc les  $G_\alpha$  localement compacts),  $G$  est *localement compact*. Il y aura lieu de considérer dans  $G$  divers sous-groupes, notamment le sous-groupe  $S$ , formé des  $x = (x_\alpha)$  tels que  $x_\alpha \in H_\alpha$ , sauf pour un nombre *fini* d'indices; lorsque les  $G_\alpha$  sont notés additivement, nous dirons que  $S$  est la *somme directe des  $G_\alpha$  modulo les  $H_\alpha$* ; c'est un sous-groupe ouvert de  $G$ ; il se réduit à la somme directe au sens ordinaire lorsque les  $G_\alpha$  sont *discrets*, les  $H_\alpha$  réduits à l'élément neutre; il se réduit au produit (topologique) des  $G_\alpha$  lorsque ceux-ci sont *compacts*, et  $H_\alpha = G_\alpha$ .

2. Nous nous occupons, dans ce qui suit, des groupes abéliens localement compacts  $G$  qui ont la propriété d'être *totalement discontinus ainsi que leur dual* <sup>(2)</sup>. Ils s'introduisent de la façon suivante : si  $A$  est un groupe abélien localement compact ayant un sous-groupe ouvert compact <sup>(3)</sup>,  $K$  la composante connexe de l'élément neutre dans  $A$ ,  $K'$  le *conjugué* <sup>(4)</sup> dans  $A$  de la composante connexe de l'élément neutre dans le dual  $\hat{A}$ ,  $A/K'$  est un groupe discret dont tous les éléments sont d'ordre infini,  $K'/K$  un groupe totalement discontinu ainsi que son dual.

Dans un tel groupe  $G$ , pour chaque nombre premier  $p$  il existe un *plus grand sous-groupe primaire* <sup>(5)</sup>  $G_p$  de  $G$  (éventuellement réduit à l'élément neutre), que nous appellerons la *composante primaire* de  $G$  pour le nombre premier  $p$ ;  $G_p$  est localement compact.

THÉOREME. — *Le groupe  $G$  est somme directe des  $G_p$  (non réduits à l'élément neutre) module des sous-groupes ouverts compacts  $H_p$  des  $G_p$ .*

Une fois donnés les  $H_p$ , la structure de  $G$  est donc entièrement déterminée par celle des  $G_p$ ; mais, pour des  $G_p$  donnés, les  $H_p$  peuvent être choisis d'une infinité de manières, et à des choix distincts des  $H_p$  correspondent des groupes  $G$  essentiellement différents (tant pour la structure de groupe que pour la topologie).

3. La notion de produit local permet aussi de préciser la structure d'un *groupe localement compact primaire*  $G$  (associé à un nombre premier  $p$ ) dans certains cas. Supposons d'abord que *tous* les éléments de  $G$  soient d'ordre *infini*. Pour un ensemble  $A$  de puissance quelconque, désignons par  $Q_A$  le produit local d'une famille  $(G_\alpha)_{\alpha \in A}$ , où, pour tout  $\alpha$ ,  $G_\alpha$  est le groupe additif  $\mathbf{Q}_p$  des nombres  $p$ -adiques, le sous-groupe  $H_\alpha$  correspondant étant le sous-groupe  $\mathbf{Z}_p$

<sup>(2)</sup> Pour un exposé de la théorie de la dualité dans les groupes abéliens localement compacts, voir A. WEIL, *Actual. Scient. et Ind.*, 869.

<sup>(3)</sup> On peut se borner à considérer ceux-là, tout autre groupe abélien localement compact étant produit d'un groupe de cette nature et d'un groupe  $\mathbf{R}^n$  (A. WEIL, *loc. cit.*, p. 110).

<sup>(4)</sup> C'est-à-dire le groupe des caractères sur  $\hat{A}$  qui s'annulent dans la composante connexe de l'élément neutre de ce groupe (cf. A. WEIL, *loc. cit.*, pp. 109-111).

<sup>(5)</sup> Pour la définition des groupes primaires, voir J. BRACONNIER, *loc. cit.*



des entiers  $p$ -adiques : soient  $H_A$  le produit des  $H_\alpha$ ,  $K_A$  le sous-groupe de  $Q_A$  contenant  $H_A$ , dont l'image canonique dans le quotient  $Q_A/H_A$  est formée des éléments d'ordre fini de ce groupe discret. Alors  $G$  est isomorphe à un sous-groupe de  $K_A$  contenant  $H_A$  (pour un  $A$  convenable, dépendant de  $G$ ).

Supposons ensuite que tous les éléments de  $G$  soient d'ordre fini. Désignons par  $E$  un produit local d'une famille  $(G_\alpha)_{\alpha \in A}$ , où, pour tout  $\alpha$ ,  $G_\alpha$  est le groupe discret  $\mathbb{Q}_p/\mathbb{Z}_p$ , et  $H_\alpha$  le sous-groupe (unique) d'ordre  $p^{n_\alpha}$  de  $G_\alpha$ , les  $n_\alpha$  étant bornés lorsque  $\alpha$  parcourt  $A$ , mais par ailleurs arbitraires. Soient  $H$  le produit des  $H_\alpha$ ,  $F$  le sous-groupe de  $E$ , contenant  $H$ , et dont l'image canonique dans  $E/H$  est formée des éléments d'ordre fini de ce groupe. Alors  $G$  est isomorphe à un sous-groupe, contenant  $H$ , du produit de  $F$  et d'un groupe discret.

Il ne semble guère possible d'améliorer ces résultats, car on peut aisément former des exemples où tous les éléments de  $G$  sont d'ordre  $\leq p^2$ , mais où le sous-groupe des éléments de hauteur  $p$  dans  $G$  (c'est-à-dire l'image de  $G$  par l'application  $x \rightarrow px$ ) n'est pas fermé dans  $G$ .

Les démonstrations des propriétés énoncées dans cette Note seront publiées dans un autre Recueil.

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *La théorie du spectre continu des étoiles dans le cas où le coefficient d'absorption est variable.* Note de M. DANIEL BARBIER, présentée par M. Ernest Esclangon.

La détermination théorique du spectre continu d'une étoile s'effectue, comme on le sait, en deux étapes :  $a$ , on calcule la température régnant aux différentes profondeurs dans l'atmosphère stellaire ;  $b$ , on fait la somme des rayonnements qui nous parviennent des diverses profondeurs après absorption par les couches plus superficielles.

Au cours de la phase  $a$  du calcul, il est classique de remplacer le coefficient d'absorption vrai, variant avec la longueur d'onde, par un coefficient moyen choisi au mieux et appelé *moyenne de Rosseland* ou encore *coefficient d'opacité*. La comparaison des spectres continus calculés et observés montre des désaccords systématiques un peu plus grands que les erreurs d'observation. Il était par suite intéressant de reprendre le calcul en rejetant l'emploi de la moyenne de Rosseland.

Unsöld<sup>(1)</sup>, utilisant des calculs de Chandrasekhar<sup>(2)</sup> et de Hopf<sup>(3)</sup>, trouva qu'il pouvait rendre compte de ses observations de  $\tau$  Scorpii en admettant que le coefficient d'absorption avait une première valeur constante pour les  $\lambda$  inférieurs à la limite de la série de Lyman et une deuxième valeur constante pour les  $\lambda$  supérieurs. Ces deux valeurs étaient choisies assez arbitrairement. Les

(1) *Z. Astroph.*, 21, 1942, p. 229.

(2) *Monthly Notices*, 96, 1936, p. 21.

(3) *Monthly Notices*, 96, 1936, p. 522.



calculs étaient conduits à l'approximation d'Eddington et avec une simplification due à Chandrasekhar.

J'ai étudié, avec les mêmes approximations, le cas où l'on adopte la variation vraie du coefficient d'absorption et où l'on tient compte de la diffusion par les électrons libres qui, *a priori*, ne doit pas se traiter comme une absorption vraie. On est amené à résoudre une équation intégrale linéaire à limites fixes. On peut satisfaire numériquement à cette équation par une solution de la forme convenant au problème où le coefficient d'absorption ne prendrait qu'un nombre fini de valeurs distinctes, mais cette schématisation de la variation du coefficient d'absorption n'est plus arbitraire comme dans le cas de Unsöld; elle est imposée par les données du problème.

Les calculs numériques ont été faits pour une étoile A0 et une étoile B0.

Pour l'étoile A0 on a admis une température effective de 10 080 K et que seul l'hydrogène neutre apporte une contribution au coefficient d'absorption. Pour l'étoile B0 on a adopté les données de Unsöld (<sup>1</sup>).

Les résultats du calcul et les données de l'observation (<sup>1</sup>) sont donnés dans le tableau suivant :

	D. Balmer.	D. Paschen.	$\varphi_R$ ( <sup>a</sup> ).	$\varphi_R$ ( <sup>b</sup> ).	$\varphi_{uv}$ ( <sup>c</sup> ).
Étoile A0					
Nouvelle solution .....	0,60	0,08	1,00	0,77	1,30
Solution « moyenne de Rosseland » .....	0,55	0,10	1,02	0,73	1,37
Observations de Kienle, Wempe, Beileke.			1,25	1,05	
» Barbier, Chalonge.....	0,47			1,00	1,39
Étoile B0					
Nouvelle solution .....	0,02	0,00	0,89	0,70	0,77
Observations de Kienle, Strassl, Wempe.			1,05	0,91	
» Barbier, Chalonge.....	0,04			0,74	0,78

(<sup>a</sup>)  $1,54 < \frac{1}{\lambda} < 2,05$ . (<sup>b</sup>)  $2,05 < \frac{1}{\lambda} < 2,55$ . (<sup>c</sup>)  $2,70 < \frac{1}{\lambda} < 3,30$ .

Les conclusions qu'on peut tirer de l'examen du tableau sont les suivantes :

- 1° Les températures de couleur sont les mêmes dans la nouvelle solution que dans la solution classique;
- 2° Les discontinuités sont plus grandes;
- 3° Pour l'étoile A0 il y a toujours désaccord entre le calcul et l'observation;
- 4° Pour l'étoile B0, les observateurs sont en désaccord. Il y a accord du calcul avec les observations de Barbier, Chalonge.

---

(<sup>1</sup>) BARBIER et CHALONGE, *Ann. Astroph.*, 4, 1941, p. 30; KIENLE, WEMPE et BEILEKE, *Z. Astroph.*, 20, 1940, p. 91; KIENLE, STRASSL et WEMPE, *Z. Astroph.*, 16, 1938, p. 201. Les nombres de ces auteurs se rapportent à une étoile B1, car ils n'ont observé aucune étoile caractéristique du type B0.



ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Variation de la répartition de l'énergie dans le spectre de  $\delta$  Cephei*. Note de M<sup>lle</sup> **RENÉE CANAVAGGIA**, présentée par M. Ernest Esclangon.

J'ai étudié la répartition de l'énergie dans le spectre de  $\delta$  Cephei ( $m$  vis. 3,6-4,3,  $P = 5,37$  j) par rapport à l'étoile voisine  $\varepsilon$  Cephei ( $m$  vis 4,2), entre les longueurs d'onde 488 et  $316^{\text{m}\mu}$ . Les clichés ont été pris à l'Observatoire de Paris de septembre 1942 à novembre 1943, à l'aide du dispositif suivant : un spectrographe à optique de quartz (prisme de Cornu de  $60^\circ$  et objectif simple de  $40^{\text{cm}}$  de distance focale moyenne) à objectif, incliné pour élargir les spectres par astigmatisme, est fixé à l'extrémité d'un petit télescope Cassegrain afocal à miroirs aluminés de  $25^{\text{cm}}$  d'ouverture. Au sortir du télescope le faisceau parallèle, qui n'a plus que  $25^{\text{mm}}$  de diamètre, est capté entièrement par le prisme.

La méthode d'étalonnage est celle de Barbier et Chalonge (<sup>1</sup>).

J'ai étudié la variation du gradient relatif de  $\delta$  Cephei par rapport à  $\varepsilon$  Cephei  $\{ -2,30 [d \log_{10} (I_\delta/I_\varepsilon)/d(1/\lambda)] \}$  entre les longueurs d'onde 488 et  $402^{\text{m}\mu}$  et celle de la discontinuité de Balmer. Au delà de la discontinuité, l'absorption devient trop forte chez  $\delta$  Cephei, surtout au minimum, pour qu'on puisse étudier un gradient des courtes longueurs d'onde.

Une observation complète comprenait une pose courte (10 minutes) et une pose longue (de 30 à 50 minutes) sur chacune des deux étoiles, la mesure de la discontinuité ressortant généralement du rapprochement des poses longues et courtes. La variation du gradient est déterminée par 38 observations, tandis que 15 seulement ont été retenues pour déterminer celle de la discontinuité.

*Variation du gradient.* — Je trouve que le gradient de  $\delta$  Cephei par rapport à  $\varepsilon$  Cephei, entre 488 et  $402^{\text{m}\mu}$ , varie de 0,40 au maximum d'éclat à 1,90 vers le minimum ( $P = 3,75$  j). Ce gradient a été étudié récemment par W. Becker (<sup>2</sup>) qui trouve une variation de 0,40 à 1,18. Il y a donc accord au maximum et désaccord notable au minimum.

J'ai tracé les courbes de lumière monochromatiques pour les longueurs d'onde 478, 416 et  $406^{\text{m}\mu}$ . L'amplitude de variation exprimée en magnitude est de 1,30, 1,75 et 1,88, alors qu'elle n'est que de 1,00 et 1,25 pour les courbes 478 et  $410^{\text{m}\mu}$  de W. Becker. L'amplitude des courbes de lumière entre 370 et  $350^{\text{m}\mu}$  est sensiblement constante et voisine de 1,25.

*Variation de la discontinuité.* — Cette variation est représentée par la figure. Il s'agit de la discontinuité absolue de  $\delta$  Cephei, celle de  $\varepsilon$  Cephei ayant été trouvée égale à 0,30. La variation de la discontinuité n'a pas encore été étudiée chez les céphéides, mais on peut rapprocher le résultat actuel de ceux obtenus

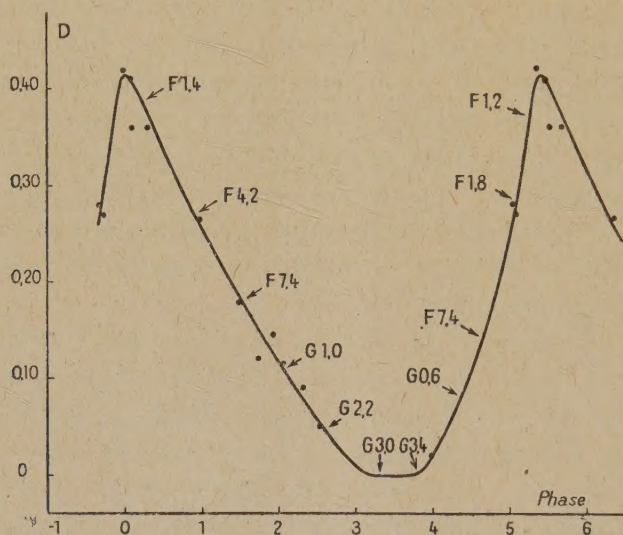
(<sup>1</sup>) A. ARNULF, D. BARBIER, D. CHALONGE et H. SAFIR, *Ann. Astroph.*, 1, 1938, p. 293.

(<sup>2</sup>) *Z. Astroph.*, 13, 1937, p. 69.



par Barbier et Chalonge <sup>(3)</sup> pour la variation de la discontinuité avec le type spectral chez les supergéantes.

La variation du type spectral de  $\delta$  Cephei a été étudiée principalement par Shapley <sup>(4)</sup>, Krieger <sup>(5)</sup> et F. Becker <sup>(6)</sup>. Pour être cohérente avec la variation trouvée pour la discontinuité, la variation spectrale doit faire correspondre à deux valeurs égales de la discontinuité des valeurs égales ou du moins très voisines du type spectral. Les spectres de Krieger ne satisfont pas à cette condition. Ceux de Shapley donnent des résultats beaucoup plus symétriques. Pour ceux de F. Becker, la symétrie est très acceptable. Ce sont ces spectres qui sont portés sur la figure.



La variation de la discontinuité avec le type spectral obtenue avec les spectres F. Becker et de Shapley est en bon accord avec la relation trouvée pour les supergéantes par Barbier et Chalonge.

Notons pour finir que, d'après D. Barbier et D. Chalonge <sup>(7)</sup>, à une variation du type spectral de F4 à G6 (Shapley) et de F1 à G4 (F. Becker) correspond une variation moyenne du gradient de 1,20 et de 1,50 pour les géantes normales, la variation devant être plutôt supérieure pour les supergéantes. L'amplitude de 1,50 trouvée pour la variation du gradient de  $\delta$  Cephei ne paraît donc pas excessive.

<sup>(3)</sup> D. BARBIER et D. CHALONGE, *Ann. Astroph.*, 2, 1939, p. 1.

<sup>(4)</sup> SHAPLEY et Miss WALTON, *Harv. Circ.*, 313, 1927.

<sup>(5)</sup> *Astroph. J.*, 85, 1937, p. 304.

<sup>(6)</sup> *Z. Astroph.*, 13, 1937, p. 313.

<sup>(7)</sup> *Ann. Astroph.*, 4, 1941, p. 30.



ANALYSE DIMENSIONNELLE. — *Sur les dimensions de la température.*

Note de M. JEAN VILLEY, présentée par M. Charles Fabry.

On a l'habitude d'identifier la température avec un de ses repères thermométriques, qui n'est pas modifié par un changement de grandeur des unités fondamentales. Cela lui donne l'apparence d'une grandeur de dimension zéro. Ce malentendu subsiste lorsque l'on substitue, à la notion du repère thermométrique du thermomètre à gaz parfait, la définition de la température absolue thermodynamique  $t$  par le *rapport* des deux quantités de chaleur échangées avec l'extérieur par un fluide décrivant un cycle de Carnot.

Si, en se laissant abuser par cette apparence, on assimile, en analyse dimensionnelle, la température  $\mathfrak{T}$  à une grandeur de dimension zéro, on arrive à des prévisions fausses, comme on le constate par exemple dans l'étude de la résistance aérodynamique  $F$  exercée par l'atmosphère sur un mobile en translation.

En effet, pour un mobile de forme et d'incidence données, les grandeurs qui interviennent dans  $F$  sont : la longueur caractéristique  $l$  qui le situe dans la famille des solides géométriquement semblables à lui, la vitesse  $V$  de la translation, et l'état de l'air défini par sa densité  $\rho$  et sa température  $\mathfrak{T}$ . Si l'on considère  $\mathfrak{T}$  comme de dimension zéro, on cherchera une loi de la forme

$$F = f(\mathfrak{T}) \cdot l^a V^b \rho^c.$$

On est alors dans le cas III 1° envisagé dans une Note récente (1), et l'on obtient très facilement

$$(1) \quad F = f(\mathfrak{T}) \cdot l^2 \rho \cdot V^2,$$

c'est-à-dire la loi *fausse* de variation proportionnelle au carré de la vitesse, qui n'est qu'une approximation acceptable pour les vitesses moyennes.

On obtient au contraire la loi correcte prévue par Sarrau et Picard, et confirmée par Darrieus et Langevin (2) si, pour éviter toute hésitation relative aux dimensions de  $\mathfrak{T}$ , on définit l'état de l'air par sa densité  $\rho$  et sa pression  $p$ . On écrira alors

$$F = A l^c V^b \rho^z p^t,$$

et l'on se trouve (1) dans le cas IV 1°; l'invariant  $(V^2 \rho)/p$  permet d'écrire

$$F = f\left(\frac{V^2 \rho}{p}\right) l^{c'} \rho^{z'} p^{t'}$$

et le calcul aboutit facilement à

$$(2) \quad F = f\left(\frac{V^2 \rho}{p}\right) l^2 p.$$

(1) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 443.

(2) Cf. *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 628.



Le résultat faux obtenu en (1) manifeste donc qu'il est inadmissible d'attribuer à la grandeur physique  $\mathfrak{T}$  la dimension zéro.

A cette grandeur physique il faut donner une définition qui, en ramenant sa mesure à des mesures de longueur, masse et temps, déterminera ses dimensions. Malgré la part de convention qu'elle comporte, la définition d'une unité dérivée ne peut pas conduire à des dimensions arbitraires, à cause des conditions diverses qu'elle doit respecter.

a. Nous gardons la règle que la mesure de la grandeur nouvelle doit être donnée par le produit de puissances positives, négatives ou nulles, de mesures de grandeurs antérieurement définies, c'est-à-dire finalement de mesures de longueurs, masses et temps.

b. Pour être rationnelle en soi la définition de la température  $\mathfrak{T}$  doit la faire varier proportionnellement à son repère  $t$  de l'échelle absolue. Elle doit de plus se relier très directement à l'énergie cinétique moléculaire. Si l'on n'avait à tenir compte que des caractères propres de la grandeur elle-même, il apparaîtrait particulièrement rationnel de définir la température comme égale à l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule, qui a l'avantage d'être la même pour les molécules de toutes espèces. Cette convention donnerait à  $\mathfrak{T}$  les dimensions  $ML^2T^{-2}$  d'une énergie.

c. Mais une autre condition essentielle est d'aboutir à un système d'unités *cohérent*, c'est-à-dire capable de formuler les lois physiques sous forme invariante. La loi d'état des gaz parfaits, observée expérimentalement, est  $p/(\rho t) = \text{const.}$ ; puisque la mesure  $\mathfrak{T}$  de la température doit être proportionnelle à son repère *thermométrique*  $t$ , on devra donc écrire  $p/(\rho \mathfrak{T}) = \text{const.}$  Pour l'énergie interne, la loi expérimentale  $U = mct$  conduit à  $U/(m\mathfrak{T}) = \text{const.}$  Pour la célérité du son  $W$ , proportionnelle à  $\sqrt{t}$  et indépendante de la pression, on aboutit à  $(W^2/\mathfrak{T}) = \text{const.}$  Si l'on ne veut pas introduire des *grandeurs physiques* nouvelles, dans les seconds nombres où tout le monde s'accorde pour voir de simples *caractéristiques spécifiques*, on devra considérer la température  $\mathfrak{T}$  comme ayant les dimensions du carré d'une vitesse.

Avec ces dimensions  $[\mathfrak{T}] \equiv L^2T^{-2}$ , l'analyse dimensionnelle prévoit la loi correcte de la résistance aérodynamique. On écrit en effet

$$F = A \cdot l^x V^y \rho^z \mathfrak{T}^t.$$

On est alors (1) dans le cas IV 1° et l'invariant  $V^2/\mathfrak{T}$  permet d'écrire

$$F = f\left(\frac{V^2}{\mathfrak{T}}\right) l^{x'} \rho^{z'} \mathfrak{T}^{t'}.$$

On aboutit à

$$F = f\left(\frac{V^2}{\mathfrak{T}}\right) l^2 \rho \mathfrak{T} = \frac{1}{R} f\left(\frac{V^2}{\mathfrak{T}}\right) l^2 p \quad \text{ou} \quad F = \varphi\left(\frac{V^2 \rho}{p}\right) l^2 p,$$

qui est bien la loi (2).



PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une interprétation théorique du magnétisme terrestre et solaire.* Note de M. JEAN MARIANI, présentée par M. Charles Maurain.

Nous avons développé <sup>(1)</sup> une nouvelle interprétation géométrique de l'électromagnétisme au moyen d'un espace de Riemann à torsion. Il en résulte qu'un corps de densité massique propre  $\rho$  renferme la densité électrique propre

$$(1) \quad \sigma = \pm \sqrt{K} \rho,$$

$K$  étant la constante newtonienne de la gravitation. A l'approximation newtonienne, un corps sphérique au repos par rapport aux étoiles fixes est alors le siège d'un champ électrique statique si  $\rho$  est constant. Le potentiel scalaire de cette distribution électrique, en un point extérieur  $P$  à la distance  $r$  du point  $M$ , où la densité électrique est  $\sigma$ , est

$$(2) \quad \psi = \iiint \frac{\sigma}{r} dV = \frac{1}{R} \iiint \sigma dV + \frac{1}{R^2} \iiint \sigma s \cos \varphi dV + \dots,$$

$\sigma dV$  étant la charge contenue dans l'élément de volume  $dV$  entourant le point  $M$ , de coordonnées  $x, y, z$ , l'origine  $O$  étant supposée au centre de la distribution; on a posé

$$\overline{OM} = s = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad r = \overline{MP}, \quad \varphi = \widehat{POM}, \quad R = \overline{OP}.$$

On suppose le corps considéré sphérique, neutre en moyenne et de distribution centrée de masse; alors  $\psi$  est nul à l'extérieur. D'après les formules connues de l'électrostatique, on a, pour le potentiel dipolaire à l'extérieur du corps,

$$(3) \quad \psi_2 = - \iiint \sigma s \operatorname{grad} \frac{1}{R} dV = \oint_s \frac{\eta dS}{R} + \int_v \frac{\varepsilon dV}{R},$$

$S$  étant la surface qui limite la sphère,  $\eta$  une densité électrique superficielle,  $\varepsilon$  une densité en volume; comme  $\oint_s \eta ds + \int_v \varepsilon dV = 0$ , ces deux densités peuvent toujours être regardées comme étant de signes opposés, et la densité superficielle peut être supposée négative. Or on a, par hypothèse,

$$(4) \quad \iiint \sigma dV = e + e' = 0,$$

$e$  et  $e'$  étant les charges positive et négative; mais

$$\iiint_v |\sigma| dV = 2|e| = |\sqrt{K}| \iiint_v \rho dV = \sqrt{K} m;$$

---

(1) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 447.



par conséquent

$$(5) \quad e = \pm \frac{\sqrt{K}}{2} m,$$

$m$  représentant la masse propre du corps sphérique; les charges superficielles, étant supposées réparties pour simplifier d'une manière homogène, donnent lieu, si le corps sphérique de rayon  $a$  se met à tourner autour d'un de ses diamètres avec la vitesse angulaire constante et faible  $\omega$ , à un moment magnétique  $\mathcal{M}_s = -(1/3c)e\omega a^2$ ; de même, les charges en volumes supposées uniformément réparties, donnent le moment  $\mathcal{M}_v = (1/5c)e\omega a^2$ ; le moment total est

$$(6) \quad \mathcal{M} = \mathcal{M}_s + \mathcal{M}_v = -\frac{2}{15c}e\omega a^2;$$

le moment mécanique de la sphère matérielle homogène étant  $M = (2/5)m\omega a^2$ , on a donc, en raison de (5), la relation

$$(7) \quad \mathcal{M} = -\frac{\sqrt{K}}{6c} M \text{ u. e. m. C. G. S.} = -1,405 \cdot 10^{-15} M.$$

On voit donc que le moment magnétique ainsi créé est toujours très petit vis-à-vis du moment mécanique; en particulier, pour une sphère de cuivre de  $10^{\text{cm}}$  de rayon, tournant à 200 t:s, comme dans l'expérience de Swann et Longrace, on aurait un champ magnétique polaire

$$(8) \quad H_p = 5,38 \cdot 10^{-9} \text{ gauss,}$$

très loin au delà des possibilités expérimentales. Par contre, pour la Terre, dont on suppose la densité homogène, on aurait le moment

$$(9) \quad \mathcal{M} = -9,94 \cdot 10^{25} \text{ u. e. m.}$$

à peu de distance de la valeur expérimentale  $-8,6 \cdot 10^{25}$ ; d'ailleurs, en prenant comme moment mécanique le moment expérimental  $M = 5,9 \cdot 10^{40}$  C. G. S., on trouve pour le moment magnétique  $\mathcal{M} = -8,2 \cdot 10^{25}$ . Pour le Soleil, la valeur du moment magnétique donnée par (7), avec l'hypothèse d'une répartition homogène de la masse, est  $\mathcal{M} = -11,94 \cdot 10^{33}$  u. e. m. D'après Hale, l'observation indique  $-8,34 \cdot 10^{33}$ ; on voit que les deux valeurs sont du même ordre de grandeur, malgré les approximations faites. Nous précisons ainsi le contenu d'une Note précédente (1). L. Décombe (2) avait déjà indiqué l'existence d'une relation entre la constante de la gravitation et les champs magnétiques terrestre et solaire.

---

(2) *Comptes rendus*, 195, 1922, p. 872.



PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Sur l'intervention de l'énergie cinétique dans les chocs de seconde espèce.* Note de M. GASTON DUPUY, transmise par M. Paul Langevin.

Franck et Hertz ont observé, dès 1913, les brusques discontinuités qui apparaissent dans la nature des collisions entre électrons, accélérés par une différence de potentiel déterminée, et les atomes d'un gaz ou d'une vapeur métallique. Ces discontinuités correspondent à une diminution de la force vive électronique; elle est transférée, au moment du choc, à l'atome que l'on retrouve alors dans un nouvel état quantique défini.

Klein et Rooseland <sup>(1)</sup> ont remarqué que l'équilibre thermique entre les électrons et les atomes est rompu par ces collisions. Pour qu'il subsiste il est nécessaire d'envisager des chocs, dits de *seconde espèce*, entre atomes activés et électrons lents, dont le mécanisme est l'inverse du précédent : transformation de l'énergie potentielle interne atomique en force vive électronique.

Franck <sup>(2)</sup> et ses élèves ont généralisé ces conceptions en les étendant aux chocs entre atomes ou molécules. Ils ont démontré expérimentalement la possibilité d'un transfert de l'énergie interne, emmagasinée par une particule à la suite d'une activation, à une particule d'espèce différente. Pendant cet échange la totalité, ou une fraction seulement du quantum disponible, sert à élever le niveau d'excitation de la particule rencontrée. L'énergie restante est partagée, suivant les lois du choc, entre les deux corpuscules dont les vitesses sont ainsi accrues.

L'énergie cinétique des électrons ou des atomes, variable à volonté de façon continue, et l'énergie quantifiée des niveaux atomiques sont transmissibles séparément au cours des chocs de première et de seconde espèce; on peut donc se demander s'il est possible que ces deux sortes d'énergie coopèrent dans le temps d'une collision.

Pour mettre en évidence les chocs de seconde espèce on enregistre au spectrographe le comportement de deux espèces d'atomes A et B, pris initialement dans l'état normal, lorsqu'on soumet le mélange à la radiation de résonance de A par exemple. Après le transfert l'atome B activé revient à l'état normal en émettant une ou plusieurs radiations qui caractérisent les niveaux atteints. L'interprétation correcte des résultats ne peut se faire que si l'on connaît tous les niveaux des atomes A qui interviennent; de plus il faut être sûr que les états d'excitation observés des atomes B doivent leur origine au phénomène considéré. Ces remarques imposent de mener les expériences de façon à éliminer la possibilité de l'absorption cumulative par les atomes A, et la possibilité de l'émission de raies atomiques par des molécules B

---

<sup>(1)</sup> *Zeits. Physik*, 4, 1921, p. 46.

<sup>(2)</sup> CARIO et FRANCK, *Zeits. Physik*, 11, 1922, p. 161; 17, 1923, p. 202.



instables, dont la formation a lieu sous l'influence de forces d'attraction du type de van der Waals.

J'ai entrepris de faire l'étude du mélange des vapeurs de cadmium et de sodium. L'énergie du niveau de résonance  $2^3P_1$  du cadmium, exprimée en électron-volts, est 3,78 eV; les deux niveaux  $3^2P$  du deuxième doublet de la série principale du sodium ont des énergies très peu différentes, qui atteignent 3,73 eV.

Les deux métaux sont introduits par distillation dans l'appareil préalablement vidé et dégazé très soigneusement. C'est un récipient de quartz qui comporte deux tubes latéraux contenant l'un le sodium, l'autre le cadmium. Le tout est placé dans un four électrique. La longueur des tubes est réglée pour que leur extrémité la plus froide soit à la température convenable pour obtenir la tension de vapeur saturante choisie. Le corps du récipient, fermé par un disque plan, occupe la partie centrale du four afin d'éviter toute condensation des vapeurs métalliques.

Sur le trajet des radiations incidentes, concentrées sur la fenêtre plane du récipient au moyen d'une lentille de quartz, était interposé un filtre Corex A bleu pourpre, dont la bande de transparence s'étend de 2500 à 4800 Å. L'image du point de concentration de la lumière incidente est faite sur la fente d'un petit spectrographe Féry. Il est orienté de façon à ne pas recevoir la lumière régulièrement réfléchiée par le disque plan.

Dans une première série d'expériences, j'ai observé la fluorescence du sodium en présence d'atomes de cadmium dans l'état  $2^3P_1$ . La source était une lampe à cadmium en quartz O. S. A. Cette fluorescence du sodium, correspondant à la réaction  $Cd^* + Na \rightarrow Cd + Na^* + 0,05 \text{ eV}$ , se manifeste par l'émission du doublet 3303 Å. Les pressions de vapeur étaient  $0^{mm},0045$  de mercure pour le sodium,  $0,01$  pour le cadmium.

Dans une deuxième série d'expériences j'ai pu montrer que le processus précédent était réversible. Les atomes de sodium amenés dans l'état  $3^2P$ , de 3,73 eV d'énergie, par absorption de la raie de résonance 3303 Å, rencontrent les atomes de cadmium dans l'état normal. Ils élèvent le niveau d'énergie de ces derniers de 3,78 eV. Le retour à l'état fondamental se fait avec émission de la raie 3261 Å. La radiation excitatrice 3303 Å était produite par la décharge sans électrode dans une atmosphère de néon et de vapeur de sodium. Les tensions de vapeurs étaient  $0^{mm},003$  pour le sodium et  $0^{mm},02$  pour le cadmium, la température du récipient  $280^\circ$ .

La section efficace de ces chocs, dans lesquels la force vive des particules intervient pour combler le déficit du bilan de la rencontre, est donc grande. Elle peut être évaluée en utilisant les méthodes de la Mécanique ondulatoire<sup>(3)</sup>.

(3) MORSE et STUECKELBERG, *Ann. de Phys.*, 9, 1931, p. 579; LONDON, *Zeits. Physik*, 74, 1932, p. 143; STUECKELBERG, *Helv. Act.*, 5, 1932, p. 370.



ÉLECTRONIQUE. — *Bruit de fond et oscillations à fréquences musicales observées dans les magnétrons.* Note de M. ÉDOUARD SELZER, présentée par M. Charles Maurain.

Nous avons indiqué <sup>(1)</sup> diverses particularités des courbes caractéristiques  $I_A = f(H)$  de deux magnétrons à anode non fendue, et comment certaines d'entre elles paraissaient être en relation avec des phénomènes oscillatoires, dont le magnétron est alors le siège.

Dans la présente Note nous allons décrire quelques manifestations dynamiques du fonctionnement de ces magnétrons.

1° *Bruit de fond.* — Un bruit de grenaille très prononcé se produit pour des bandes étroites de  $H$  au delà du point d'inflexion de la caractéristique. Ce bruit est indépendant du circuit extérieur, mais est très sensible au réglage du parallélisme champ-axe de l'anode. Un réglage soigné le diminue considérablement sans l'annuler complètement. Sinon, il peut encore être entendu pour des valeurs de  $H$  égales à deux ou trois fois la valeur critique.

2° *Oscillations à fréquences musicales.* — Se superposant souvent au bruit précédent, une série d'oscillations de fréquences musicales, des plus graves aux plus aiguës, ont pu être entendues au téléphone (directement ou après amplification par une seule lampe), et enregistrées soit à l'oscillographe Dubois jusqu'à la fréquence limite de 1400, soit avec un galvanomètre de courte période (0,2 sec) pour les oscillations les plus lentes <sup>(2)</sup>.

Dans tous les cas la fréquence des oscillations a été trouvée indépendante des circuits extérieurs (d'anode, de chauffage, producteur du champ  $H$ ), bien entendu dans la mesure seulement où la modification de ces circuits n'entraînait pas un déplacement du point de fonctionnement choisi sur la caractéristique.

Un déplacement continu de ce point donne par contre une modification continue de la fréquence, une augmentation de  $H$  donnant lieu à une élévation de la fréquence.

La variation de  $H$ , qui fait franchir une telle bande de fréquences, est très faible (de l'ordre de 1/100 de gauss) et, pour une valeur de  $H$  un peu supérieure, un nouvel accrochage se produit, commençant encore par les sons graves qui passent à l'aigu, puis disparaissent à leur tour quand  $H$  continue à augmenter.

Plusieurs dizaines de ces bandes d'oscillations ont pu ainsi être détectées le

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 499.

<sup>(2)</sup> Dans des expériences postérieures, le magnétron étant placé dans le champ magnétique très peu homogène produit par un aimant permanent, des oscillations de période allant jusqu'à 10 secondes ont pu simultanément être entendues au téléphone et enregistrées avec un galvanomètre (de période 3 sec). L'écoute au téléphone n'est possible pour des oscillations aussi lentes que par la forme très particulière de l'oscillation, qui comporte un seuil produisant un effet de percussion.



long de la partie basse de la caractéristique. Il y a souvent superposition de plusieurs de ces fréquences, chacune bien pure, ainsi qu'avec le bruit de fond.

Un dérèglement un peu important du parallélisme entre le champ et l'axe de l'anode diminue l'importance de ces vibrations harmoniques et renforce le bruit de fond. Par contre un réglage aussi parfait que possible de ce parallélisme diminue beaucoup les deux phénomènes.

Enfin le synchronisme entre l'accrochage de ces oscillations harmoniques et les faibles remontées en escalier constatées sur la courbe caractéristique, et signalées dans la précédente Note, a été établi de façon certaine dans le cas des oscillations d'assez grande amplitude.

*Conclusion.* — Il résulte des observations précédentes que :

1° La caractéristique d'un magnétron ne peut pas être envisagée d'un point de vue purement statique, tout au moins en ce qui concerne les valeurs de  $H$  supérieures à celles donnant le point d'inflexion.

2° La forme en escalier, mise en évidence par les expériences précédentes chaque fois que l'on déterminait la caractéristique avec une finesse suffisante (à quelques  $\mu A$  pour un  $I_s$  initial de l'ordre de 50 mA), est en relation avec l'accrochage et le décrochage d'oscillations harmoniques, décelées dans le circuit d'anode. De même, le fait que  $I_A$  ne s'annule pas entièrement pour des valeurs de  $H$  très supérieures à  $H_c$ .

3° La cause superficielle visible de ces phénomènes réside dans un léger défaut de parallélisme entre  $H$  et l'axe de l'anode.

Quant à leur cause profonde, elle reste encore complètement hypothétique.

Deux modes d'explication bien différents peuvent être envisagés :

a. L'existence de micro-oscillations électroniques de haute fréquence, dont les phénomènes ci-dessus décrits ne seraient que la manifestation, après détection par la courbure de la caractéristique ;

b. Celle d'un mouvement d'ensemble du nuage électronique, se produisant avec la fréquence même observée, analogue aux fluctuations de certaines aurores boréales.

Bien entendu, pour observer avec sûreté ces phénomènes, il est essentiel de veiller à la parfaite stabilité de divers facteurs réglant le fonctionnement du magnétron : alimentation exclusive par accumulateurs, éviter tous contacts imparfaits : c'est ainsi que nous avons été conduit à substituer, pour le réglage du champ, des rhéostats liquides aux rhéostats à curseur ordinaires. Nous avons pu par ailleurs nous rendre compte que même le courant débité par des accumulateurs, ou réglé par des résistances liquides, avait une nature *granulaire* qui n'était cependant pas gênante, à condition de choisir des densités de courant sur les électrodes suffisamment faibles (inférieures à  $1/200 A/cm^2$ ).

Enfin des essais ont été faits sur le magnétron placé en expérience à l'intérieur d'une cage de Faraday, pour le protéger contre les actions exté-



rieures, notamment les émissions des postes radios, mais ceci n'a pas affecté les observations.

Quant aux variations du champ magnétique terrestre telles qu'elles peuvent se présenter dans un bâtiment situé à Paris (Institut de Physique du Globe), leur action peut être séparée de celle des phénomènes précédents.

Nous comptons revenir sur ce point.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le rayonnement  $\gamma$  de faible énergie du radio-actinium.* Note de MM. **OUANG TE-TCHAO** et **JEAN SURUGUE**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'intensité de deux raies de conversion interne du radioactinium ayant été déterminée précédemment en valeur absolue par mesure de la charge électrique transportée <sup>(1)</sup>, nous avons repris les mesures relatives pour les autres raies dans le domaine des faibles énergies, en vue d'examiner spécialement le cas du rayonnement  $\gamma$  de 50 ekV qui, d'après les mesures antérieures <sup>(2)</sup> et <sup>(3)</sup>, doit présenter un coefficient de conversion interne anormalement bas.

Nous avons fait deux catégories de déterminations, l'une d'énergie et l'autre d'intensité, la première étant indispensable pour être sûr de la position des raies observées et préciser leur attribution et l'énergie des photons correspondants. Quelques valeurs ont été légèrement modifiées comme l'indique le tableau. Les anciennes mesures avaient été faites en comparant le rayon de courbure des raies observées à celui des deux raies de ThB, de BR 534 et 652, valeurs confirmées par la suite. Nous avons cette fois utilisé deux raies de RaB, de BR 658 et 763, correspondant à la conversion du rayonnement  $\gamma$  de 53 ekV. Les résultats sont très voisins, les écarts avec les mesures antérieures étant de l'ordre des erreurs d'expérience, et l'on peut évaluer à quelques millièmes l'erreur sur les produits BR. Pour les mesures d'intensité, nous avons utilisé un microphotomètre Sannié, à cellule photo-électrique au sélénium, en rapportant les intensités à celles des deux raies 711 et 736 déterminées en valeur absolue. Les mesures ont porté sur d'anciens clichés et sur un nouveau que nous avons fait avec des rayons de courbure relativement grands ( $B = 76,5$  gauss) pour avoir une bonne dispersion. Là encore, les résultats sont très semblables. Les précautions à prendre dans ce genre de mesures sont nombreuses et les corrections importantes; elles ont déjà été indiquées par plusieurs auteurs, et nous nous bornerons de rappeler que les principales sont relatives à la variation de la sensibilité de l'émulsion photographique en fonction de l'énergie des électrons incidents et à la variation de l'angle solide utile avec le rayon de

---

<sup>(1)</sup> OUANG TE-TCHAO, J. SURUGUE et M<sup>lle</sup> PÉREY, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 190.

<sup>(2)</sup> J. SURUGUE, *Journ. de Physique*, **8**, 1936, p. 337.

<sup>(3)</sup> M. FRILLEY, *Journ. de Physique*, **1**, 1940, p. 34.



courbure du faisceau, en plus de la nécessité de procéder à l'étalonnage du photomètre, appareil généralement pas proportionnel. Pour la première correction, nous nous sommes servis de la courbe de sensibilité donnée par Arnoult <sup>(4)</sup> pour les mêmes plaques que les nôtres et, pour la seconde, des calculs de Li <sup>(5)</sup> sur la répartition des électrons dans une raie. Malgré cela ces mesures sont très peu précises, et en particulier pour les raies les plus faibles, les nombres donnés doivent plutôt être considérés comme des ordres de grandeur.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Raie.	BR gauss-centimètres.		Énergie ek V.	Niveau de conversion.	Énergie des photons.	Intensité 10 <sup>-3</sup> él/dés.
	ancienne valeur.	nouvelle valeur.				
E .....	525	529	24,1	K	127,7	6
Ea .....	540	540	25,1	L <sub>I</sub>	44,3	1,7
Eb .....	549	549	25,9	L <sub>I</sub>	44,3	
				M <sub>I</sub>	30,7	
Ec .....	557	557	26,6	M <sub>III</sub>	30,4	0,7
Ec <sub>1</sub> .....	568	568	27,7	M <sub>V</sub>	30,8	< 0,5
Ed .....	578	575	28,3	L <sub>I</sub>	47,5	1,9
				K	132,0	
Ee .....	587	585	29,9	L <sub>II</sub>	47,8	1,1
				N <sub>I</sub>	30,7	
Ef .....	598	597	30,5	L <sub>I</sub>	49,7	2,2
Eg .....	607	603	31,1	L <sub>II</sub>	49,6	< 1
Uh .....	616	615	32,3	L <sub>III</sub>	47,7	1
F .....	631	635	34,3	L <sub>III</sub>	49,7	14,4
				L <sub>I</sub>	53,5	
F <sub>1</sub> .....		640	34,9	L <sub>II</sub>	53,4	1
Fa .....	662	666	37,7	L <sub>III</sub>	53,1	2
				L <sub>I</sub>	56,9	
Fa <sub>1</sub> .....	678	677	38,9	L <sub>II</sub>	57,4	1
G .....	711	711	41,6	L <sub>I</sub>	60,8	45
H .....	736	736	45,6	L <sub>III</sub>	61,0	265
				K	149,1	

Ayant opéré sur une source fraîchement préparée, nous pouvons être sûrs de l'attribution à la transformation  $RdAc \rightarrow AcX$  de toutes ces raies de conversion. Nous avons pu ainsi y rattacher la raie Ef, auparavant attribuée seulement à l'actinon, et qui peut correspondre au rayonnement  $\gamma$  de 50 ekV indiqué par M. Frilley <sup>(3)</sup>. Celui-ci se comporte d'une façon anormale puisque son intensité apparaît, par diffraction cristalline, comme de loin supérieure à tous les rayonnements d'énergie voisine. L'intensité mesurée par Tsien <sup>(6)</sup>

<sup>(4)</sup> *Annales de Physique*, 12, 1939, p. 241.

<sup>(5)</sup> *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 33, 1937, p. 164.

<sup>(6)</sup> *Journ. de Physique*, 3, 1942, p. 1.



pour ce domaine d'énergie, soit 0,03 photon par désintégration, peut lui être totalement affectée, et il en résulte, pour le rapport ( $N_{\text{élec.}}/N_{\text{photons}}$ ), la valeur 0,0007 pour le niveau  $L_1$ .

Nous avons également pu faire correspondre au rayonnement  $\gamma$  de 57 ekV deux raies de conversion,  $F_a$  et  $F_{a_1}$ . Son intensité étant environ 50 fois plus faible que la précédente, le rapport du nombre d'électrons au nombre de photons est ainsi de l'ordre de 0,02 à 0,03. Les autres rayonnements  $\gamma$  que nous trouvons par cette méthode sont extrêmement convertis puisqu'ils n'apparaissent pas dans la diffraction cristalline. C'est en particulier le cas des deux derniers du tableau, de 61 et de 149 ekV, dont les raies de conversion sont très intenses.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la variation du pH des filtrats des mélanges de chlorure et de sulfate de magnésium et d'ammoniaque.* Note de M<sup>lle</sup> **GEORGETTE GALLIN**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons préparé une solution de chlorure de magnésium de concentration connue; nous y avons ajouté des solutions ammoniacales de concentrations également connues et multiples les unes des autres.

Nous avons pris les concentrations en fonction du volume total du mélange, soit un litre, et nous avons ainsi obtenu 0,330 mol/l de chlorure, ainsi que des concentrations ammoniacales de quantité variable, soit 0,067, 0,135, 0,270 ou 0,539 mol/l. Nous avons mélangé les solutions dans des proportions correspondant à ces concentrations et les avons laissées en contact 60 heures au moins, afin d'être sûre que la précipitation partielle de l'hydroxyde de magnésium était terminée. C'est le pH des filtrats ainsi obtenus que nous avons étudié.

Nous avons opéré à plusieurs températures variant de 20 à 53° et avons obtenu les résultats suivants (*fig. 1*) :

1° les phénomènes sont analogues à ceux que nous avons observés avec les solutions ammoniacales seules (<sup>1</sup>);

2° à toutes les températures, le pH augmente avec la concentration en ammoniaque;

3° la courbe température-pH a la même allure pour tous les filtrats étudiés;

4° le pH diminue assez rapidement de 20 à 41°, puis moins brusquement de 41 à 47°;

5° on observe une chute très prononcée du pH de 47 à 50°,5;

6° celui-ci augmente de 50°,5 à 53°.

Nous nous proposons d'étendre cette recherche en faisant varier la dilution et en opérant à d'autres températures.

Nous avons fait la même étude sur les filtrats de mélanges de sulfate de

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 550.



magnésium et d'ammoniaque, dont les concentrations ont été calculées de la même façon que précédemment et qui ont été obtenues par le même procédé.

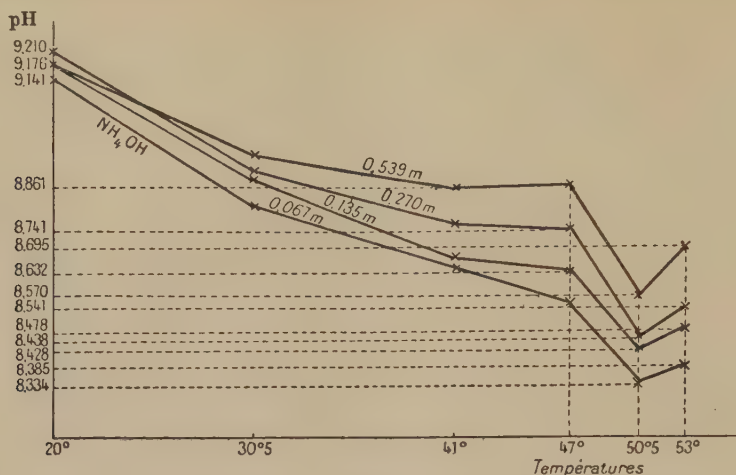


Fig. 1.

Les concentrations en mol/l du mélange ont été de 0,345 pour le sulfate de magnésium et de 0,068, 0,136, 0,272, 0,546 mol pour l'ammoniaque.

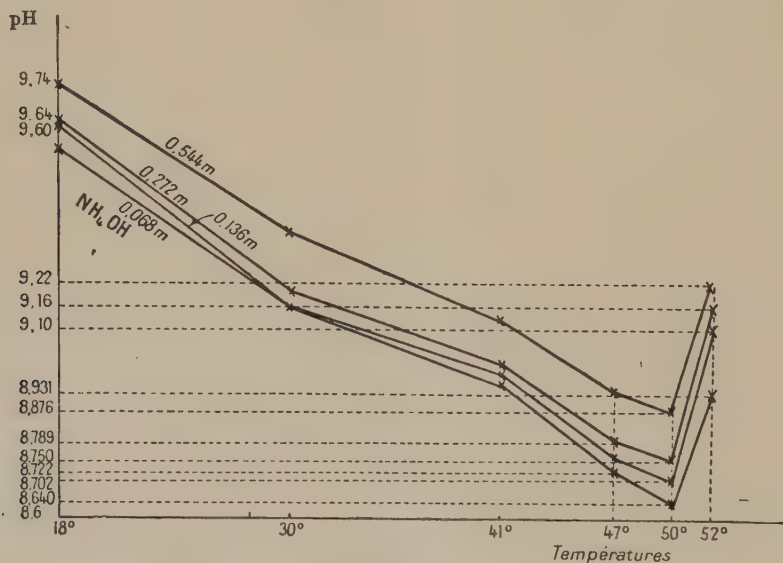


Fig. 2.

Nous avons étudié la même courbe pH-température aux différentes concentrations et observé que (*fig. 2*) :

- 1° le pH augmente avec la concentration en ammoniaque;
- 2° de 18 à 47°, chute de pH plus accentuée que pour les précédentes solutions;
- 3° de 47 à 50°, chute de pH moins accentuée que pour les filtrats déjà étudiés, mais l'ensemble de la chute de 20 à 50° est sensiblement la même;
- 4° brusque augmentation de pH de 50 à 52°;



5° les pH de ces derniers filtrats sont supérieurs à ceux des premières solutions.

Nous nous proposons là aussi de rechercher l'influence de la dilution et d'opérer également à d'autres températures.

Nous chercherons une explication de ces différentes études dans le comportement de ces solutions.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le propyl-4 cyclohexanol et quelques-uns de ses dérivés.* Note de MM. **LÉON PALFRAY** et **BERNARD GAUTHIER**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le propyl-4 cyclohexanol est un alcool assez peu connu. Il est signalé pour la première fois dans la Thèse de A. Berton <sup>(1)</sup>, qui l'obtient par hydrogénation du propyl-4 phénol au noir de platine. Mais son importance vient du fait qu'on l'a découvert en 1938 dans l'hydrogénation de la lignine, en présence de chromite de cuivre. Sa constitution est alors établie par synthèse <sup>(2)</sup>. Depuis on a signalé sa présence dans de nombreux travaux d'hydrogénation de la lignine. On avait déjà obtenu, par hydrogénation des lignines, des phénols tels que le gaiacol, l'eugénol, le dieugénol; il n'est donc pas surprenant qu'une hydrogénation plus complète et plus brutale provoque la déméthoxylation de ces molécules avec production de propyl-4 cyclohexanol.

Plus récemment, W. Lautsch et G. Piazzolo l'obtiennent par craquage de la molécule d'isoeugénol, à 340-350°, en présence de soude, sans catalyseur <sup>(3)</sup>. Signalons que W. Ipatieff <sup>(4)</sup>, en hydrogénant à haute température, sous pression et en présence de Ni, le propyl-4 diméthoxy-1.2 benzène ou le propyl-4 méthylènedioxy-1.2 benzène, obtient un liquide, dont il ne précise pas la structure, mais dont l'analyse et les constantes correspondent assez bien au propyl-4 cyclohexanol. Il y aurait là aussi déméthoxylation. Enfin c'est sans doute un mélange d'octahydroeugénol et de propyl-4 cyclohexanol que L. Palfray et S. Sabetay avaient déjà décrit comme étant constitué « en grande partie probablement par l'octahydroeugénol » dans l'hydrogénation de l'isoeugénol <sup>(5)</sup>. Poursuivant nos recherches sur l'hydrogénation sélective de l'eugénol, de l'isoeugénol, du safrol et de l'isosafrol <sup>(6)</sup>, nous avons obtenu, par hydrogénation totale de ces molécules, surtout du propyl-4 cyclohexanol dont nous avons pu déterminer des constantes précises et préparer quelques dérivés cristallisés, complétant ainsi les données, un peu imprécises, publiées jusqu'ici.

<sup>(1)</sup> Thèse, Nancy, 1924.

<sup>(2)</sup> E. E. HARRIS et H. ADKINS, *Paper Trade Journal*, 107, 1938, n° 20, pp. 38-40.

<sup>(3)</sup> *Ber. d. chem. Ges.*, 76, 1943, p. 486.

<sup>(4)</sup> *Ber. d. chem. Ges.*, 46, 1913, p. 3592.

<sup>(5)</sup> *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, 6, 1938, p. 1423; 5<sup>e</sup> série, 7, 1940, p. 403.

<sup>(6)</sup> B. GAUTHIER, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 28.



A. *Hydrogénation par le Ni Raney.* — 1° Une molécule de dihydroeugénol dissoute dans 100 ou 200<sup>s</sup> d'alcool est hydrogénée, sous pression, entre 150 et 163°, c'est-à-dire aux plus basses températures possibles, bien inférieures à celles qu'utilisait Ipatieff (180-200°). L'opération est arrêtée après fixation de 3<sup>mol</sup> d'hydrogène. On constate cependant encore la présence de phénols, ce qui s'explique en admettant une déméthoxylation. Les phénols sont enlevés par la soude à 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> et l'on récupère du dihydroeugénol; en distillant le liquide résiduel, on obtient le propyl-4 cyclohexanol, mélangé à 20-25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d'octahydroeugénol dont il est difficile de le séparer complètement. Il faut de nombreux tours de distillation pour avoir un liquide à indice de méthoxyle faible (Zeisel). Les queues sont, au contraire, très riches en octahydroeugénol ( $\bar{E}_{13}$  113-115°). Nous reviendrons sur ce dernier alcool dans une prochaine Note.

Le propyl-4 cyclohexanol est un liquide visqueux, d'odeur fruitée pénétrante; ses constantes sont établies, par régénération, à partir d'un nitrobenzoate cristallisé :  $\bar{E}_{14}$  101-103°;  $\bar{E}_{7.65}$  212°;  $n_D^{19}$  1,4630;  $d_4^{17}$  0,9072;  $RM_D$  calc. 43,08; trouvé 43,00.

Phényluréthane, F 130-130°,5 (Maq) N<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (Kjeldahl) pour C<sup>16</sup>H<sup>23</sup>O<sup>2</sup>N, calc. 5,36; tr. 5,46.

2° De même l'hydrogénation du dihydrosafrol conduit, par rupture du pont éthylénique, à un alcool unique de constantes identiques au précédent.

B. *Hydrogénation par le platine.* — Pensant que l'élévation de température et de pression avaient favorisé l'hydrogénolyse du groupement méthoxylé, nous avons essayé d'opérer à froid, sur platine, dans l'espoir d'hydrogéner la molécule d'eugénol, sans altérer sa structure. Les résultats ont été décevants, l'hydrogénation a dépassé le stade propyl-4 cyclohexanol pour aller jusqu'au terme propyl-4 cyclohexane.

Vingt grammes d'eugénol dissous dans 100<sup>cm³</sup> de CH<sup>3</sup>COOH ont fourni, après absorption de la quantité théorique d'hydrogène, 4<sup>s</sup> de propyl-4 cyclohexanol et 8<sup>s</sup> de propyl-4 cyclohexane de constantes :  $\bar{E}_{7.72}$  156-157°;  $n_D^{19}$  1,4381;  $d_4^{21}$  0,7966;  $RM_D$  calc. 41,56; tr. 41,53.

C. *Esters.* — Nous avons préparé toute une série d'esters, car certains d'entre eux ont une odeur fruitée plus agréable que celle de l'alcool générateur :

	$\bar{E}_{13}$ .	$N_D^{19}$ .	$D_4^{17}$ .		$\bar{E}_{13}$ .	$N_D^{19}$ .	$D_4^{17}$ .
Formiate . . . . .	94,5-95°	1,4475 <sub>19</sub>	0,9416 <sub>16</sub>	Benzoate . . . . .	186°	1,5130 <sub>16</sub>	1,0224 <sub>13</sub>
Acétate . . . . .	101-101,5	1,4472 <sub>16</sub>	0,9362 <sub>16</sub>	Chlorure . . . . .	82-83	1,4638 <sub>18</sub>	0,9604 <sub>18</sub>
Propionate . . . . .	119	1,4489 <sub>15</sub>	0,9361 <sub>13</sub>	Bromure . . . . .	97	1,4862 <sub>17</sub>	1,1814 <sub>18</sub>
Butanoate . . . . .	130-131	1,4492 <sub>14</sub>	0,9213 <sub>14</sub>	p-Nitrobenzoate . . . . .	P F 80-80°,5		
Isobutanoate . . . . .	121-122	1,4463 <sub>14</sub>	0,9183 <sub>13</sub>	Cinnamate . . . . .	P F 58		
Isovalériante . . . . .	137	1,4479 <sub>15</sub>	0,9155 <sub>15</sub>				

D. *Conclusions.* — Il faut noter tout l'intérêt pratique de cette nouvelle méthode de préparation du propyl-4 cyclohexanol, qu'on obtient ici à peu près



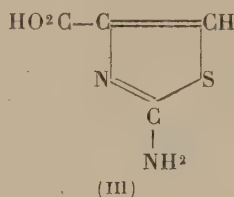
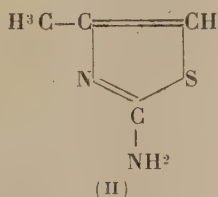
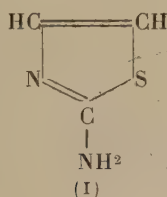
pur à partir d'une matière première bon marché en temps normal. Le prix de revient pourrait être encore amélioré en substituant à l'eugénol l'essence de girofle de Madagascar, qui contient 85 % de ce phénol. Nous nous proposons de continuer l'étude de ce cyclanol en vue de l'obtention de dérivés non encore connus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur l'ioduration des amino-2-thiazols.*

Note de M<sup>lle</sup> YVONNE GARBEAU, présentée par M. Paul Lebeau.

Depuis la découverte de la constitution de la vitamine B<sub>1</sub>, l'étude de la chimie des thiazols, qui avait été délaissée, présente un nouvel intérêt. Cependant les travaux qui la concernent ne sont pas encore très nombreux; en particulier, on ne connaît pas de thiazols iodés. L'atome d'iode étant en général plus mobile que celui des autres halogènes, il est probable que de tels composés se prêteraient à de nouvelles synthèses.

J'ai donc cherché à ioder trois thiazols facilement accessibles, ainsi que leurs dérivés acétylés, l'amino-2-thiazol (I), l'amino-2-méthyl-4-thiazol (II), et l'acide amino-2-thiazol-4-carbonique (III):



Pour cela j'ai fait l'essai de deux méthodes classiques: action de l'iode en milieu alcalin et action du chlorure d'iode en milieu aqueux chlorhydrique ou en milieu acétique.

Le premier procédé, action de l'iode en milieu alcalin, donne des résultats peu satisfaisants, sauf dans le cas de l'amino-2-méthyl-4-thiazol. La solution concentrée de son chlorhydrate, alcalinisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'une solution d'iode 2*n* dans l'iodure d'ammonium, laisse déposer un produit de couleur gris clair. On le reprend par le benzène; après évaporation de celui-ci, la base iodée reste sous forme de paillettes incolores, F 114°.

Le procédé de choix pour ioder cette base et les deux autres consiste à traiter 50<sup>cm³</sup> de solution *n*/5 de leur chlorhydrate ou de leur bromhydrate (amino-2-thiazol), additionnée de 84<sup>cm³</sup> d'acide chlorhydrique (*d* 1,16), par la quantité calculée de chlorure d'iode.

A partir du chlorhydrate d'amino-2-méthyl-4-thiazol se séparent immédiatement des aiguilles de chlorhydrate d'amino-2-méthyl-4-iodo-5-thiazol, F 160°, très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool éthylique bouillant (recristallisation), et l'alcool méthylique; insoluble dans l'éther, l'acétone, le benzène; peu soluble dans l'acide acétique. Sa solution aqueuse, additionnée d'un excès



d'ammoniaque, abandonne des paillettes de la base iodée, F 114°, identiques à celles obtenues par le premier procédé. Elles brunissent rapidement à l'air et à la lumière et sont solubles dans le benzène, les alcools méthylique et éthylique, l'acide acétique; elles sont insolubles dans l'eau froide et s'altèrent dans l'eau chaude.

A partir du bromhydrate d'amino-2-thiazol, après évaporation, cristallisent des aiguilles de bromhydrate d'amino-2-iodo-4 ou 5-thiazol, F 135-136°, soluble dans l'eau froide, et dont la solution, additionnée d'ammoniaque, donne la base iodée, F 112°, cristallisée en paillettes.

L'acide amino-2-thiazol-4-carbonique, préparé par un procédé plus avantageux que celui décrit jusqu'ici, condensation de l'acide chloropyruvique avec la thiourée, fournit des aiguilles d'acide amino-2-iodo-5-thiazol-4-carbonique, F 220° (décomposition), solubles dans l'eau bouillante, d'où elles cristallisent par refroidissement.

Les dérivés acétylés iodés des bases précédentes sont obtenues soit par action du chlorure d'iode en milieu acétique sur les dérivés acétylés correspondants; soit par acétylation des bases iodées à l'aide du chlorure d'acétyle en présence de pyridine. Par ces deux moyens, j'ai isolé :

l'acétylamino-2-iodo-4 ou 5-thiazol, aiguilles F 230° (décomposition), solubles dans l'eau bouillante, les alcools méthylique et éthylique, peu solubles dans l'éther et le benzène, solubles dans l'acide chlorhydrique dilué chaud;

l'acétylamino-2-méthyl-4-iodo-5-thiazol, F 219-220°, de propriétés voisines de celles du précédent;

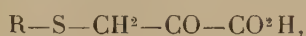
l'acide acétylamino-2-iodo-5-thiazol-4-carbonique, paillettes ne fondant pas à 310°, insolubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, d'où elles cristallisent par refroidissement.

Il est remarquable que l'acide amino-2-iodo-5-thiazol-4-carbonique et les dérivés acétylés des trois bases iodées étudiées ici, fixent du chlorure d'iode. Il apparaît difficile d'avoir des produits définis; cependant l'acétylamino-2-méthyl-4-iodo-5-thiazol fournit une combinaison, contenant deux molécules de ce corps et une molécule de chlorure d'iode. Elle est cristallisée en aiguilles jaunes, F 148°, et se décompose en ses constituants par chauffage à 100° à l'étuve, ou mieux, dans l'eau bouillante; elle se dissocie dans l'alcool, l'acide acétique. Dans l'acide chlorhydrique concentré, elle se dissout à chaud et précipite par refroidissement. Il est donc tout indiqué de la préparer dans ce milieu.

En résumé, en utilisant la méthode classique d'ioduration par le chlorure d'iode en milieu chlorhydrique, j'ai réussi à obtenir les dérivés iodés de l'amino-2-thiazol, de l'amino-2-méthyl-4-thiazol, de l'acide amino-2-thiazol-4-carbonique et des produits d'acétylation de ces trois bases.

CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE. — *Nouvelles synthèses dans la série des acides cétoniques sulfurés*. Note de M. **JACQUES PARROD**, présentée par M. Paul Lebeau.

Il serait utile, pour l'étude du métabolisme des composés sulfurés, de pouvoir disposer des acides cétoniques dérivés des acides aminés et sulfurés d'origine biologique. J'ai signalé déjà <sup>(1)</sup> l'acide thiol-3-céto-2-propanoïque-1 (acide mercapto-pyruvique), correspondant à la cystéine, et je suis parvenu maintenant à réaliser la synthèse de quelques-uns de ses produits de substitution au soufre. Ils ont pour formule générale



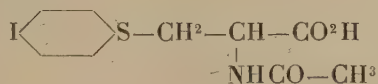
où R représente l'un des radicaux : méthyle, *p*-tolyle, *p*-chloro, *p*-bromo, *p*-iodophényle.

J'ai également réussi à préparer l'homologue supérieur de l'acide mercapto-pyruvique, l'acide thiol-3-céto-2-butanoïque-1



ainsi que ses dérivés substitués au soufre par les radicaux *p*-tolyle et *p*-iodophényle.

Les acides *p*-halogénophénylthio-3-céto-2-propanoïque-1 correspondent aux acides phénylmercapturiques



qui sont éliminés dans l'urine, lorsqu'on donne à un chien un halogénobenzène.

L'intérêt des autres combinaisons viendra de la comparaison de leurs propriétés avec celles des acides cétoniques sulfurés dérivant des acides aminés naturels.

La méthode de préparation de tous ces corps consiste à traiter un sel d'acide cétonique chloré par la quantité calculée d'un sulfhydrate ou d'un thiophénate, en milieu aqueux. La réaction est immédiate, et s'effectue suivant l'équation



Par acidification, l'acide formé précipite. Il y a exception pour l'acide mercapto-pyruvique, très soluble dans l'eau; cependant, en utilisant des sels ammoniacaux, après addition d'acide chlorhydrique, se sépare une combinaison



(1) *Comptes rendus*, 215, 1942, pp. 146-148.



peu soluble; traitée par l'ammoniaque, puis par l'alcool, elle donne le sel neutre d'ammonium décrit antérieurement. Dans le cas de l'acide méthylthio-3-céto-2-propanoïque-1, il faut passer par son ester éthylique. Le chloropyruvate d'éthyle,  $E_{18} 90^\circ$ , obtenu à partir de pyruvate d'éthyle et de chlorure de sulfuryle, est introduit dans une solution alcoolique de mercaptide de sodium. Par distillation, on isole le méthylthio-3-céto-2-propanoate-1 d'éthyle,  $E_{18} 105^\circ$ . Ce dernier, agité plusieurs jours avec 1<sup>vol</sup> d'eau et 1<sup>vol</sup> d'acide chlorhydrique concentré, donne des aiguilles incolores d'acide méthylthio-3-céto-2-propanoïque-1,  $F 149^\circ$ , solubles dans l'eau à chaud, insolubles à froid, solubles dans les solvants usuels.

Les dérivés de l'acide mercapto-pyruvique substitué au soufre par les radicaux *p*-tolyle,  $F 123^\circ$ ; *p*-chlorophényle,  $F 137^\circ$ ; *p*-bromophényle,  $F 143^\circ$ ; *p*-iodophényle,  $F 152^\circ$ , se présentent, les trois premiers sous forme d'aiguilles incolores, le dernier sous forme de paillettes. Ils sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'éther, l'alcool, l'acétone, moins solubles dans le benzène, solubles à chaud dans le toluène, peu solubles à froid. Cette dernière propriété permet de les purifier.

Ces quatre combinaisons, ainsi que l'acide méthylthio-3-céto-2-propanoïque-1, donnent, avec le perchlorure de fer en milieu alcoolique, une coloration bleue intense. Ils forment des dinitro-2.4-phénylhydrazones et des semicarbazones.

Les solutions aqueuses sont oxydées par l'iode, ce qui correspond vraisemblablement au passage de la fonction sulfure à un sulfoxyde et même à une sulfone.

Par chauffage à  $100^\circ$ , en présence d'acides ou d'alcalis, prennent naissance les mercaptans ou thiophénols correspondants.

L'acide thiol-3-céto-2-butanoïque-1 forme des paillettes se décomposant sans fondre vers  $185-190^\circ$ , assez peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, d'où elles cristallisent par refroidissement. Ses propriétés chimiques sont très voisines de celles de l'acide mercapto-pyruvique, décrites antérieurement. Cependant, l'oxydation de sa dinitro-2.4-phénylhydrazone par l'iode ne m'a pas permis d'isoler le disulfure.

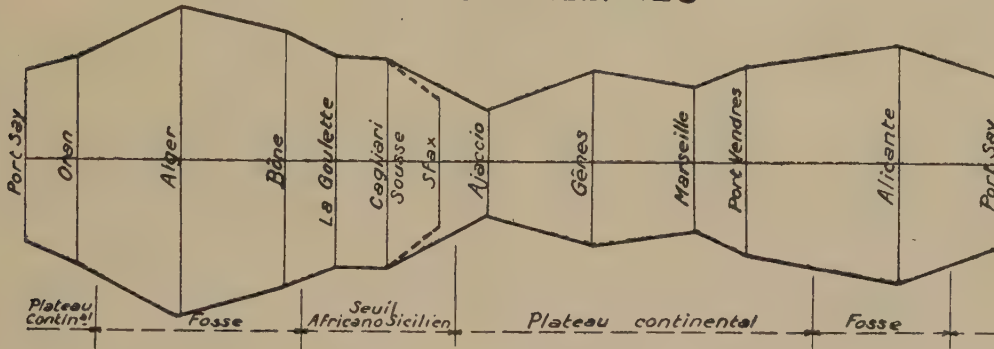
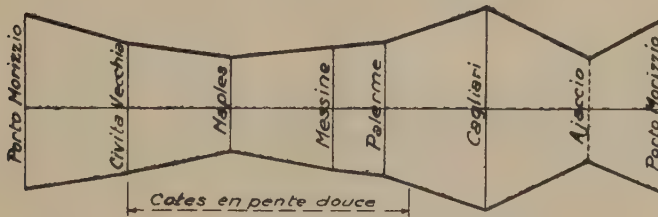
Les acides *p*-tolyl et *p*-iodophénylthio-3-céto-2-butanoïque-1 n'ont pu être obtenus jusqu'ici sous forme cristallisée, mais leurs sels de calcium sont parfaitement cristallisés. Leurs propriétés chimiques sont également voisines de celles de leurs homologues inférieurs.

Les procédés que je viens de décrire permettent de préparer plusieurs acides  $\alpha$ -cétonique, sulfurés en  $\beta$ , dont quelques-uns dérivent d'acides aminés et sulfurés d'origine biologique.

OCÉANOGRAPHIE. — *Études des niveaux marins dans la Méditerranée Occidentale.*

Note de M. JEAN BAUSSAN.

On a utilisé les observations des marégraphes de Marseille, Gênes, Civita Vecchia, Naples, Messine, Palerme, Cagliari et Alicante, et des médimarémètres de Port-Vendres, Port-Say, Bône, Alger, La Goulette, Sousse et Sfax. Des séries des moyennes mensuelles des niveaux marins dans ces ports, on a extrait la composante annuelle de ces niveaux par la méthode d'analyse harmonique de M. et M<sup>me</sup> H. Labrouste. On a considéré l'instant où la composante

**MER des BALÉARES****MER TYRRHÉNIENNE**

annuelle passe par son maximum à Bône, et l'on a calculé l'altitude, due à la composante envisagée, que la mer atteint à cet instant dans chaque station marémétrique étudiée. On a tracé un graphique pour chaque année en portant en abscisses les distances respectives entre les différentes stations (dans l'ordre où elles sont situées sur les côtes), et en ordonnées les altitudes calculées précédemment; on obtient ainsi une série des profils du niveau de la mer dus à la composante annuelle et contemporaine au maximum de la composante annuelle à Bône; on a obtenu de la même manière une série des profils contemporains au minimum de cette composante. On a représenté sur la figure seulement les deux profils moyens pendant les années étudiées.

On pourrait penser que les différences d'altitudes observées sont dues aux différences de phase entre les stations; mais celles-ci atteignent rarement 50 jours, ce qui représente une variation de 15 % de l'ordonnée, faible devant les écarts observés.



De l'examen des graphiques on peut tirer les remarques suivantes, compte tenu de l'observation précédente sur la phase :

1° Au même instant l'altitude de la mer passe par une série de maxima et de minima lorsque l'on se déplace le long des côtes. Ces maxima et ces minima sont intervertis tous les six mois.

2° La position sur la côte de ces maxima et minima varie légèrement chaque année ; ceux-ci restent cependant dans une région bien déterminée. Leur valeur paraît varier aussi chaque année, mais n'est pas forcément connue, le nombre des stations étant insuffisant.

3° Il y a, sur les côtes, des régions où la variation annuelle du niveau de la mer est grande, d'autres où elle est petite.

Les ordonnées du graphique sont en relation évidente avec la profondeur de la mer au voisinage des côtes correspondantes. Ainsi, dans les régions Alger, Bône et Alicante, faisant partie de la fosse profonde de la mer des Baléares, on observe un maximum des altitudes, tandis que dans les régions Ajaccio et Marseille, où les fonds sont plus élevés, on observe un minimum des amplitudes, de même que dans les régions de Port-Say et de Sfax ; dans la mer Thyrrhénienne, au minimum d'Ajaccio s'ajoute un autre minimum sur la côte peu profonde de l'Apennin.

Il est regrettable qu'aucun appareil de mesure ne se trouve dans les Baléares. On aurait sans doute pu mettre en évidence l'existence d'ondes stationnaires dues à la composante annuelle, analogues à celles trouvées à Malte pour des périodes plus courtes ; les résultats ci-dessus en sont peut-être un indice.

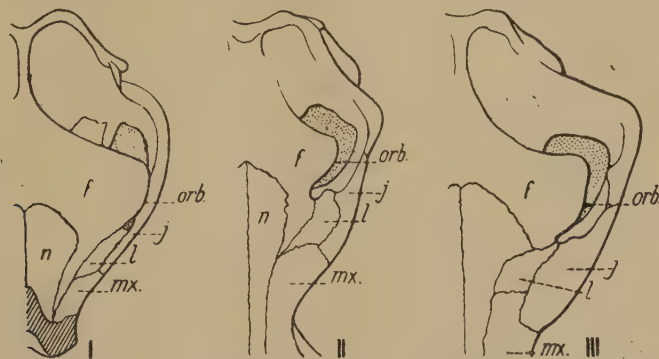
#### PALÉONTOLOGIE. — *Les Hippopotames fossiles d'Afrique.*

Note de M. CAMILLE ARAMBOURG, présentée par M. Charles Jacob.

L'étude de l'abondant matériel recueilli dans les gisements pléistocènes de l'Omo (Abyssinie) me permet d'apporter quelques éclaircissements à l'histoire, encore obscure, des Hippopotames africains. Ces gisements m'ont en effet révélé l'existence d'un type nouveau, qui permet de relier le groupe actuel de l'*H. amphibius* à celui des Hexaprotodontes tertiaires d'Eurasie.

Il s'agit d'une forme de taille moyenne ou sub-moyenne, dont la dentition, bien que tétraprotodonte, se distingue de celle d'*H. amphibius* par un certain nombre de caractères primitifs. Mais, en outre, son crâne est remarquable par les relations des os de sa région lacrymo-nasale. Chez tous les spécimens en ma possession, ce qui exclut l'hypothèse d'une variation individuelle accidentelle, les lacrymaux sont complètement séparés des nasaux par une longue apophyse des frontaux avançant jusqu'au contact des maxillaires : en ce point, les trois sutures fronto-nasale, fronto-lacrymale et maxillo-lacrymale sont confluentes (*fig. II*). Les lacrymaux entrent, en outre, largement dans la constitution des bords orbitaires. Chez *H. amphibius*, au contraire, jamais les frontaux n'occupent cette situation et les lacrymaux sont *toujours*, chez les adultes, en large contact avec les nasaux ; ils n'entrent, au surplus, que par une toute

petite portion dans la constitution des bords orbitaires (*fig. III*), et en sont même parfois complètement exclus. Par contre, chez les Hexaprotodontes fossiles de l'Inde, tels que *H. sivalensis* du Pliocène inférieur des Siwaliks, les relations des os de cette partie de la face sont celles de tous les Ongulés, et



I. *H. (Hexaprotodon) sivalensis*. — II. *H. (Tetraprotodon) protamphibius*. — III. *H. (Tetraprotodon) amphibius*. — *f*, frontal; *j*, jugal; *l*, lacrymal; *n*, nasal; *m*, maxillaire; *orb*, bord supérieur de l'orbite.

notamment des Suidés : les frontaux, comme chez notre fossile, séparent largement les lacrymaux des nasaux, mais ils se poursuivent plus avant encore et s'unissent longuement aux maxillaires; les lacrymaux entrent largement dans la constitution des bords orbitaires (*fig. I*). Cette structure généralisée peut donc être considérée comme primitive; elle reparait parfois partiellement chez certains individus non adultes d'*H. amphibius*, sous la forme d'une petite languette osseuse indépendante, insérée entre l'extrémité distale du lacrymal et le nasal; ainsi l'ont signalé depuis longtemps certains anatomistes.

L'Hippopotame fossile de l'Omo correspond donc à un stade évolutif intermédiaire à celui des Hexaprotodontes et de l'Hippopotame actuel. Je proposerai de le désigner sous le nom d'*H. protamphibius* nov. sp.

On connaît, en Afrique, d'autres débris fossiles d'Hippopotames qui paraissent appartenir à des animaux au même stade évolutif que celui-ci. Andrews (1902), puis Stromer (1911) ont depuis longtemps fait connaître, du Pliocène moyen de l'Ouadi Natroun, en Égypte, dont la faune présente beaucoup de points de ressemblance avec celle de l'Omo, divers restes d'un Hippopotame de petite taille qu'ils ont attribué à *H. hipponensis* Gaudry, du Pliocène supérieur d'Algérie. Mais, *H. hipponensis*, dont les pièces types appartiennent aux collections du Muséum, est un hexaprotodonte certain, comme j'ai pu m'en assurer. Les fossiles d'Égypte sont, par contre, non moins sûrement tétraprotodontes et ne peuvent, par suite, se rattacher à *H. hipponensis*. Ce que l'on connaît de leur morphologie dentaire correspond, d'autre part, tout à fait à celle d'*H. protamphibius* dont on peut les considérer comme une mutation ascendante.

*H. hipponensis* est le dernier représentant, en territoire africain, d'un groupe d'hexaprotodontes dont la présence dans les parages du Bassin méditerranéen



est attestée depuis la fin du Miocène par le petit *H. Pantanellii* Joleaud, de Casino en Toscane, lui-même voisin de son contemporain hindou, *H. iravaticus*.

L'Hippopotame amphibie apparaît, sous sa forme actuelle, dès la fin du Pliocène, dans les mêmes parages méditerranéens, où il est représenté simultanément par des formes ou des races diverses : *H. major* qui, atteignant ou même excédant la taille des plus grands individus actuels, est répandu, à l'étage villafrancien, en Afrique du Nord et en Europe méridionale. Il est accompagné, dans la région constantinoise, par une forme de petite taille, signalée par Pomel, du gisement des Beni Foudda. Au début du Pléistocène, on le trouve répandu dans toute l'Europe continentale, sous sa forme et avec sa taille actuelle, et, dans l'Europe insulaire, par les petites races bien connues : *H. Pentlandi* de Sicile, *H. melitensis* de Malte et de Crète, *H. minutus* de Chypre.

Cet ensemble forme donc un groupe homogène, correspondant au dernier stade évolutif des Hippopotamidés tétraprotodontes. Il se relie, par les formes du stade *H. protamphibius*, aux hexaprotodontes circum-méditerranéens, dont *H. hipponensis* est le survivant pliocène.

**PALÉOBOTANIQUE.** — *Sur les plantes fossiles du Gédinnien de Vimy (Pas-de-Calais)*. Note de M. **PAUL CORSIN**, présentée par M. Charles Jacob.

Lors du fonçage des fosses n° 1 et 1 bis de la Compagnie des Mines de Vimy et de Fresnoy, on a rencontré le Dévonien (Gédinnien), reposant sur le terrain houiller grâce au jeu de la grande faille de charriage du Midi, à la profondeur 150 à 625<sup>m</sup> (1). Dans cette épaisseur de 475<sup>m</sup> de sédiments, des restes de plantes furent recueillis. D'abord, vers 333-334<sup>m</sup>, les travaux ont traversé une couche continue noire, dite *charbonneuse*, épaisse par places de 4 à 5<sup>cm</sup>. A l'examen microscopique des surfaces polies et des lames minces qui y furent exécutées, cette couche s'est révélée uniquement composée de thalles massifs, en structure conservée, de *Nematophycus* roulés et macérés. D'autres restes, mieux préservés, ont été trouvés à 343<sup>m</sup>, 354-355<sup>m</sup>, 360<sup>m</sup>, 363<sup>m</sup>, 369<sup>m</sup>, 560<sup>m</sup>, 563<sup>m</sup>, 565<sup>m</sup> et 569-570<sup>m</sup>. Ce sont :

1° Un axe ayant conservé son volume et sa structure (structure de *Nematophycus*) et portant de distance en distance des renflements discoïdes. Je vois en cet organe un *rhizome* de *Nematophycus* muni de crampons fixateurs.

2° Des thalles massifs, plus ou moins cylindriques ou à section transversale ovale, non roulés et à structure conservée que je rapporte à des *pétioles* de *Nematophycus*.

3° De nombreux thalles membraneux, très larges, que je considère comme étant les *feuilles* de *Nematophycus*.

4° Des organes, en forme de disque, ayant 3<sup>cm</sup>,5 suivant le diamètre de la section ronde, correspondant à la grande largeur de la section elliptique, 1<sup>cm</sup>,5 suivant le petit diamètre de cette dernière section, ainsi que des empreintes circulaires représentant sans doute ces disques aplatis. Je regarde ces organes massifs et ces empreintes circulaires comme les restes de flotteurs (aérocytes) ayant appartenu à *Nematophycus*.

5° De nombreux *Pachyteca*, dont la structure est plus ou moins bien conservée.

D'autres fosses ou sondages, traversant eux aussi les terrains dévoniens, ont livré, mais en moins grande quantité, des restes végétaux :

*Pachythea sphaerica* Hooker et *Haliserites Dechenianus* Goepfert <sup>(1)</sup> à l'Escarpelle (anc. concession de Courcelles-les-Lens), fonçage de la fosse n° 7, à 140<sup>m</sup>.

*Haliserites Dechenianus* <sup>(1)</sup> à Drocourt, fonçage de la fosse n° 4, à 245-250<sup>m</sup>.

Enfin des débris de plantes jugés indéterminables, à Liévin, fonçage de la fosse n° 6, ainsi qu'au sondage de Bois-Bernard <sup>(1)</sup>.

D'après ce qui précède, on voit que l'on trouve des restes de plantes dans toute l'épaisseur du Gédinnien traversé par les divers fonçages de puits de mine ou forages de la région Vimy-Liévin. Si l'on considère que les échantillons déterminés *Haliserites* peuvent fort bien être les empreintes des *tiges* de *Nematophycus*, tous ces débris de plantes se rapporteraient à des Algues, soit à *Nematophycus* Carruthers (*Prototaxites* Dawson), soit à *Pachythea* Hooker.

I. *Nematophycus*. — Les axes portant des renflements discoïdes représentent sans doute les thalles horizontaux ou *rhizomes* de *Nematophycus*. De chaque renflement, allongé vers le bas en forme de crampon, s'élevait un thalle d'abord cylindrique qui, peu à peu, s'étirait dans un plan et prenait ainsi un contour ovale en section transversale (= pétioles). Ces pétioles pouvaient se ramifier et chaque ramification s'élargissait dans le sens du grand axe de l'ovaire et finalement s'étalant de plus en plus, se transformait en un thalle membraneux (*feuilles*). Les thalles foliacés ou bien des ramifications spéciales des pétioles devaient être munis de flotteurs (aérocystes).

II. *Pachythea*. — Ces Algues étaient des petites sphères de 3 à 6<sup>mm</sup> de diamètre. Étudiées au moyen de lames minces équatoriales, elles comprennent : *a.* une région médullaire, plus ou moins développée, formée de filaments pelotonnés dont les cellules atteignent 6 à 20<sup>µ</sup> de largeur et 20 à 40<sup>µ</sup> de longueur; *b.* une zone corticale constituée de tubes radiaires simples, ramifiés ou anastomosés, dans lesquels entrent les filaments; *c.* une couche extérieure peu épaisse. Les tubes de l'écorce sont réunis par une multitude de conduits très fins (quelques  $\mu$  à 8<sup>µ</sup> de largeur), mettant les filaments en communication entre eux. Suivant la largeur relative de chaque zone, la densité des filaments dans la région médullaire, les dimensions des cellules qui composent ces filaments, enfin l'allure des tubes de la zone corticale, j'ai distingué plusieurs espèces de *Pachythea* qui seront décrites et figurées ailleurs.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur la présence d'aucuboside dans l'*Eucommia ulmoides* Oliv. (Eucommiaceæ). Note de M. VICTOR PLOUVIER, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'*Eucommia ulmoides* est un arbre à fleurs dioïques qui a été surtout étudié pour la gomme qu'il contient <sup>(1)</sup>.

Nous avons appliqué la méthode biochimique de Bourquelot à l'invertine et à l'émulsine pour l'étude glucidique de ses rameaux, feuilles fleurs et fruits.

L'action de l'invertine a provoqué, dans tous les essais, une formation de

<sup>(1)</sup> CH. BARROIS, P. PRUVOST et G. DUBOIS, *Mém. Soc. Géol. Nord*, 6, II, 1922, p. II.

<sup>(1)</sup> Voir GAB. BERTRAND, *Bull. Ac. Agric.*, 29, 1943, p. 123.



sucré réducteur; les résultats suivants sont exprimés pour 100<sup>g</sup> de substance fraîche :

Écorces de grosses branches (octobre).....	<sup>g</sup> 2,14
Feuilles (septembre).....	2,77
Fleurs femelles (avril).....	0,77
Fruits (octobre).....	0,75

Les indices étant presque toujours voisins de celui du saccharose (604), nous avons pensé à la présence de ce sucre dans tous les organes. Il a pu être extrait, à l'état pur, à partir des écorces et identifié par sa saveur sucrée, son pouvoir rotatoire et la réaction de Papasogli.

L'action de l'émulsine a provoqué, dans tous les essais, un retour à droite de la déviation polarimétrique avec formation de sucre réducteur :

	Sucré réducteur pour 100 <sup>g</sup> .	Indice.
Écorces (octobre).....	<sup>g</sup> 1,63	345
Feuilles (septembre).....	1,71	186
Fleurs (avril).....	0,93	160
Fruits (octobre).....	0,93	182

Les liquides d'essai noircissent fortement et présentent un précipité noirâtre et une faible odeur aromatique. Cela nous a fait penser à la présence d'aucuboside, hétéroside hydrolysable par l'émulsine en glucose et en aucubigénol qui s'oxyde en noircissant. Les indices obtenus avec les feuilles, fleurs et fruits sont peu éloignés de celui de l'aucuboside (144). Dans le cas des écorces, l'indice plus élevé peut traduire la coexistence d'autres principes hydrolysables par l'émulsine. Tous les liquides d'essai présentent une déviation initiale très lévogyre, sauf dans les cas où elle est masquée par l'abondance de saccharose.

L'extraction de l'aucuboside a été effectuée sur 700<sup>g</sup> de feuilles fraîches cueillies en septembre. Celles-ci sont stabilisées et épuisées par double traitement à l'eau bouillante. Les liqueurs aqueuses réunies sont concentrées sous pression réduite à un volume de 900<sup>cm</sup><sup>3</sup>. Après défécation plombique totale par 350<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'extrait de Saturne, l'excès de plomb est éliminé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur déféquée jaune est concentrée à un volume de 120<sup>cm</sup><sup>3</sup> environ; elle brunit sensiblement pendant la distillation (l'aucuboside est très facilement hydrolysable en milieu acide), ce qui nécessite l'addition de carbonate de calcium pour neutraliser. La liqueur résiduelle obtenue est incorporée à 500<sup>g</sup> de sable fin et le magma formé est séché, pulvérisé et épuisé dans un appareil de Soxhlet par l'acétone pendant 2 heures. La solution acétonique incolore a laissé cristalliser des aiguilles assez propres (poids brut 1<sup>g</sup>,8). Celles-ci, dissoutes dans l'acétone à 2 % d'eau, ont recristallisé, après addition d'éther, en aiguilles incolores donnant nettement la réaction de Charaax, caractéristique de l'aucuboside <sup>(2)</sup>. Elles fondent au bloc Maquenne à +181°; ce point de fusion ne change pas si on les mélange intimement à

(2) C. CHARAUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 4, 1922, p. 568.

de l'aucuboside. En solution aqueuse, le pouvoir rotatoire de cet hétéroside hydraté, stable à l'air sec, est  $\alpha_D = -162^\circ$  (aucuboside  $\alpha_D = -165^\circ$ ). Il est hydrolysable par les acides et par l'émulsine, avec production de sucre réducteur, coloration et précipité noirs.

En résumé, nous avons identifié le saccharose des extraits d'*Eucommia ulmoides* et l'aucuboside de ses feuilles. Cet hétéroside existe sans doute dans tous les autres organes de la plante. Notons que l'aucuboside, découvert en 1902 par Em. Bourquelot et H. Hérissé (3) dans l'*Aucuba japonica* L., a été retrouvé depuis dans plusieurs autres plantes.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les étapes de la croissance chez les Amphipodes Gammariens*. Note de M. JEAN-LÉONIDE TINGAUD, présentée par M. Maurice Caullery.

I. *Croissance linéaire*. — J'ai obtenu au laboratoire le développement complet de deux espèces de Gammariens communes dans les eaux douces du Poitou, *Gammarus pulex* Sars et *Echinogammarus Berilloni* Catta, et étudié leur croissance en longueur, en mesurant les exuvies successives rejetées par un même lot d'animaux. Le graphique représentant les variations, en fonction du temps, du logarithme de la longueur du corps, se compose de trois segments de droite différant par leurs pentes et correspondant à trois phases ou étapes successives de la vie de l'individu :

1° Une *phase infantile*, au cours de laquelle le taux de croissance, identique dans les deux sexes, est relativement élevé. Évalué par l'accroissement journalier, multiplié par mille, du logarithme de la taille, ce taux de croissance est, à 13°, de 10 chez *Gammarus*, de 8,5 chez *Echinogammarus*.

2° Une *phase juvénile*, marquée par le développement, chez la femelle, d'oostégites lisses et l'apparition d'un dimorphisme sexuel dans la taille, déjà signalée chez *Gammarus Duebeni* Lillj. par Le Roux (1). Les taux de croissance, moins élevés que ceux de période précédente, sont les suivants :

	♂.	♀.
<i>Gammarus pulex</i> .....	4,4	3,1
<i>Echinogammarus</i> .....	4,5	3,7

Le passage du régime infantile au régime juvénile de croissance correspond à la 7° mue, dans les deux espèces.

3° Une *phase de maturité*, débutant à la 10° mue chez *Gammarus*, à la 11° chez *Echinogammarus*, marquée par l'apparition de soies ovigères sur les oostégites des femelles et par les pontes successives, et caractérisée par des taux de croissance plus faibles

	♂.	♀.
<i>Gammarus</i> .....	1	0,6
<i>Echinogammarus</i> .....	1,1	1

(3) *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 1441.

(1) *Bull. Biol. Fr. Belg. (suppl. 16)*, 1933.



II. *Fréquence des mues*. — La fréquence des mues diminue au cours du développement, mais l'augmentation de la durée de l'intermue s'effectue par paliers, correspondant sensiblement aux trois phases de la croissance. Chez *Gammarus pulex* élevé à 12°, l'intervalle des mues est de 9 jours durant la phase infantile, de 12 à 15 jours durant la phase juvénile et de 20 à 25 jours durant la phase de maturité.

L'accroissement relatif de taille entre deux mues consécutives reste aussi sensiblement constant au cours de chaque étape, mais il montre une diminution brusque lors du passage d'une étape à la suivante. Le graphique représentant les variations du logarithme de la longueur du corps, en fonction du numéro d'ordre des mues, se compose de trois segments de droite, bien distincts chez la femelle. Les longueurs des exuvies successives, pendant une étape déterminée de la croissance, forment donc une progression géométrique, dont la raison, pour la période infantile, est 1,24 chez *Gammarus pulex* et 1,23 chez *Echinogammarus Berilloni*. Ces dernières valeurs sont voisines de  $\sqrt[3]{2} = 1,26$ , qui correspondrait à un doublement du poids du corps à chaque mue (loi de Przibram).

Ainsi l'abaissement par paliers du taux de croissance résulte de deux causes agissant dans le même sens, la diminution de la fréquence des mues et la diminution de l'accroissement relatif entre deux mues consécutives. Un abaissement de la température d'élevage espace les mues, mais ne modifie pas sensiblement l'accroissement relatif entre deux mues.

III. *Croissance relative*. — Le stade critique (prépuberté) séparant les deux premières étapes de la croissance est marqué, chez les individus de l'un des sexes ou des deux sexes, par un changement brusque des coefficients d'allométrie des organes qui sont des variants sexuels : les antennes, les gnathopodes, les uropodes de la 3<sup>e</sup> paire et le 5<sup>e</sup> segment thoracique chez les deux espèces, les antennules et le 6<sup>e</sup> segment thoracique chez *Gammarus pulex*. Chez les mâles de *Gammarus pulex*, il y a, en outre, une nouvelle variation du coefficient d'allométrie des deux paires de gnathopodes au moment de la puberté.

Les variations du taux de la croissance relative de divers organes coïncident donc avec les variations du rythme de la croissance totale et de la fréquence des mues et avec des étapes remarquables du développement sexuel. Les deux stades critiques qui permettent de subdiviser le développement post-embryonnaire des Gammariniens en trois étapes sont peut-être physiologiquement homologues des mues de prépuberté et de puberté que G. Teissier (*Trav. St. Biol. Roscoff*, 1935) et P. Drach ont distinguées chez les Décapodes Brachyours par l'étude de la croissance relative.



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la fluorescence et de l'acide isoxanthoptérine carboxylique sur les tests d'avitaminose B<sub>1</sub> du Pigeon et du flagellé Polytomella caeca.* Note <sup>(1)</sup> de MM. MICHEL POLONOVSKI, RENÉ-GUY BUSNEL, PAUL CHAUCHARD, M<sup>me</sup> HENRIETTE MAZOUÉ, MM. MARCEL PESSON et ROGER VIEILLEFOSSE, présentée par M. Maurice Javillier.

Nous avons établi <sup>(2)</sup> que la fluoresceyanine, extraite des écailles de Carpe, possède chez le Rat carencé en B<sub>1</sub>, un effet correcteur sur la croissance et sur la chronaxie de cet animal. Il était nécessaire de vérifier cette action chez le Pigeon, dont l'avitaminose B<sub>1</sub> s'accompagne de signes beaucoup plus caractéristiques.

D'autre part, après avoir établi la nature ptérinique de la fluoresceyanine et obtenu, au cours de recherches synthétiques, des substances de constitution chimique voisine, telle que l'acide isoxanthoptérine carboxylique, il nous a paru utile d'étendre nos investigations à ces ptérines de synthèse et notamment de comparer leur action vitaminique.

Aussi avons-nous administré quotidiennement à quatre Pigeons carencés en B<sub>1</sub>, selon le régime de L. Randoïn, 10<sup>γ</sup> de fluoresceyanine ou 50<sup>γ</sup> d'acide isoxanthoptérine carboxylique, au moment où les chutes de poids et de température, qui précèdent immédiatement les crises polynévritiques et la mort, étaient déjà manifestes. Deux autres Pigeons servaient de témoins. Le tableau et les courbes ci-dessous témoignent des résultats nettement positifs obtenus.

Dates.	+ 10 <sup>γ</sup> (a).		+ 50 <sup>γ</sup> (b).		Témoins négatifs.	
	C.	T.	C.	T.	C.	T.
29-XI-43.....	20-40	41,3	20-40	41,6	20-40	41,2
9-XII-43.....	12-13	39	12-14	39,8	12-10	39,3
15-XII-43.....	12-40	39,4	13-40	39,3	10-10	38,6
22-XII-43.....	20-40	42	20-40	41,1	mort	—
28-XII-43.....	—	—	20-40	41,6	—	—

(a) de fluoresceyanine à partir du 9-XII-43; (b) d'acide isoxanthoptérine carboxylique à partir du 9-XII-43. C, chronaxie en m.p.F des extenseurs et fléchisseurs; T, température en degrés centigrades.

La fluoresceyanine a donc une action curative sur l'avitaminose B<sub>1</sub> du Pigeon, à dose égale avec l'aneurine comme chez le Rat. L'acide isoxanthoptérine carboxylique, à la dose de 50<sup>γ</sup>, détermine, bien que plus tardivement et avec une intensité moins marquée, la même action curative.

Afin de vérifier, d'une part, que nos extraits étaient absolument dépourvus d'aneurine et de rechercher d'autre part si cette action positive B<sub>1</sub> était spécifique, nous avons utilisé la méthode de Lwoff et Dusi <sup>(3)</sup>.

*Polytomella caeca* ne se multiplie qu'en présence d'aneurine (ou de pyrimidine et de thiazol). La dilution limite active de l'aneurine est voisine de 0,5. 10<sup>-10</sup>. Les essais pratiqués par A. Lwoff ont montré que la fluoresceya-

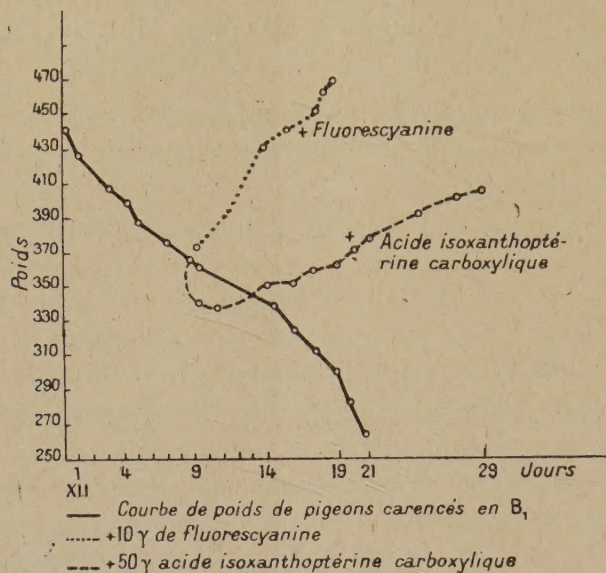
(1) Séance du 27 mars 1944.

(2) *Comptes rendus*, 217, 1943, pp. 163 et 185.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 53; 128, 1908, p. 238.



nine à  $1/50000$  est incapable d'assurer le développement du flagellé. Ceci veut dire ou bien que la fluorescyanine a une activité de plus de  $400000$  fois inférieure à celle de l'aneurine, ou bien que le pigment naturel que nous avons



utilisé renfermait au maximum  $1/400000$  d'aneurine, la fluorescyanine même étant, comme l'acide isoxanthoptérine carboxylique, totalement inactive pour *Polytomella*.

Tandis que, chez le Pigeon, la fluorescyanine et, à un degré moindre, l'acide isoxanthoptérine carboxylique exercent un effet vicariant à la vitamine  $B_1$ , il n'en est plus de même pour *Polytomella* dont les exigences sont beaucoup plus spécifiques. La parenté chimique entre les noyaux pyrimidiques des ptérines et de l'aneurine permet probablement au Pigeon d'utiliser efficacement dans son métabolisme intermédiaire, la fluorescyanine ou l'acide isoxanthoptérine carboxylique en cas de carence  $B_1$ .

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la libération de la leucine et de la valine au cours de l'hydrolyse des protéines et sur la position de ces acides aminés dans la molécule protéique.* Note de MM. **JEAN ROCHE** et **MARCEL MOURGUE**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'étude de la mise en liberté des acides aminés au cours de l'hydrolyse des protéines doit *a priori* permettre, d'une part de préciser la position endopeptidique ou exopeptidique <sup>(1)</sup> de ces corps, et d'autre part de mettre en évidence la diversité de structure des protéines. Nous nous sommes attachés à

<sup>(1)</sup> En se basant sur la terminologie adoptée par Bergmann pour la classification des peptidases, on peut désigner par l'adjectif exopeptidique les liaisons  $-\text{CO}.\text{NH}-$  occupant l'extrémité des chaînes polypeptidiques, et par endopeptidique celles situées plus profondément dans les mêmes chaînes.



la poursuivre en ce qui concerne la leucine et la valine. Pour cela, nous avons soumis de la caséine, de l'édestine, de la globine (Lapin) et de la zéine, à l'hydrolyse par  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ou  $\text{NaOH}$  6N ou par la pancréatine et appliqué à des prises d'essai, faites à des temps successifs, la méthode de dosage de la leucine et de la valine proposée par Fromageot et Mourge (<sup>2</sup>).

Cette méthode, basée sur la formation d'acétone aux dépens du groupement isopropylique des deux acides aminés, permet de les doser lorsqu'ils sont libres ou compris dans des polypeptides du type leucyl-R ou valyl-R, mais non dans ceux du type R-leucine ou R-valine, la transformation préalable, par désamination, de la leucine et de la valine en hydroxyacides isologues rendant seule possible leur oxydation dans les conditions du dosage (<sup>3</sup>). Cette oxydation comporte des rendements en acétone différents pour la leucine, pour la valine et pour leurs polypeptides. Aussi peut-on acquérir des renseignements sur le comportement au cours de l'hydrolyse de la leucine et de la valine contenues dans les protéines, en déterminant aux divers temps de l'opération :

1° les quantités d'acétone prenant naissance par oxydation chromique sous pression (a) et directe (b) de l'hydrolysât;

2° les quantités d'acétone formées par oxydation chromique des produits de l'hydrolyse complète de la protéine (leucine et valine libres) et les pourcentages de celles-ci obtenus lors de l'oxydation sous pression (A) et directe (B) de chaque prise d'essai.

Voici quelques exemples des résultats obtenus :

Nature de la protéine et durée de l'hydrolyse (heures).		Acétone formée			
		1.		2.	
		a.	b.	A.	B.
Caséine	0.....	0,31	0,28	6,4	8,3
	2.....	1,83	1,08	39,2	31,9
	4.....	3,72	1,43	77,2	42,2
	6.....	3,72	2,01	77,2	59,5
	10.....	4,28	2,32	89,0	68,6
	16.....	4,28	3,25	89,0	97,2
	20.....	4,65	3,38	96,8	100,0
	30.....	4,81	3,38	100,0	100,0
Édestine	2.....	1,28	0,77	38,2	26,0
Globine	2.....	3,14	2,19	51,2	49,6
Zéine	2.....	1,17	0,40	20,9	16,7
Édestine	4.....	2,19	1,48	65,4	50,2
Globine	4.....	4,36	2,74	71,2	62,0
Zéine	4.....	2,85	0,80	51,0	33,4

1, par 100<sup>ms</sup> de protéine mise en expérience; 2, pour 100 de la quantité obtenue après hydrol. totale.

Les faits suivants se dégagent de nos expériences :

I. Dans tous les cas, une fraction très minime des groupements isopropyliques des protéines est seule oxydable avant hydrolyse, comme tel est le cas

(<sup>2</sup>) *Enzymolog.*, 9, 1941, pp. 329-336.

(<sup>3</sup>) J. ROCHE et M. MOURGUE, *Bull. Soc. Chim. Biol. (Trav.)*, 20, 1943, pp. 1347-1357; *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 86.



pour les polypeptides du type R-leucine et R-valine. Le groupement  $\text{—NH}^2$  de la leucine et de la valine est donc bloqué dans des liaisons peptidiques, ce blocage étant total dans la caséine et la globine, et presque total dans l'édestine et la zéine.

II. La plus grande partie des groupements isopropyliques devient oxydable par l'acide chromique dès le début de l'hydrolyse acide, alcaline ou pancréatique. A la quatrième heure d'hydrolyse sulfurique, la valeur de A, nettement supérieure à celle obtenue avec les divers polypeptides de leucine et de valine, est comprise entre 51,2 (zéine) et 77,2 (caséine). Par ailleurs, la valeur du rapport  $a/b$  est alors voisine de celle caractérisant la leucine (1,9) et divers leucylpeptides, et, lorsque l'hydrolyse se poursuit, elle diminue fortement dans les protéines riches en valine, acide aminé pour lequel elle est égale à 0,9. Il en découle que de la leucine apparaît en abondance dans les premières heures de l'hydrolyse, tandis que la valine est surtout libérée en fin de celle-ci. Le comportement des quatre protéines étudiées n'est pas rigoureusement identique à cet égard, la leucine étant plus rapidement libérée à partir de la caséine et de la globine qu'à partir de l'édestine et de la zéine.

Des faits du même ordre ont été observés au cours de la protéolyse par la pancréatine.

III. Les hydrolyses acide et alcaline ne sont pas équivalentes. La première donne plus facilement naissance à de la leucine que la seconde à partir de la caséine, tandis que le contraire a lieu à partir de la zéine.

*Conclusions.* — La leucine et la valine occupent chacune, dans les protéines, des positions particulières, la première seule étant en grande partie libérée au début de l'hydrolyse acide, alcaline ou pancréatique. Une fraction très importante de la leucine peut, de ce fait, être considérée comme l'acide aminé terminal de chaînes polypeptidiques. Aussi la répartition de la leucine et de la valine dans les molécules protéiques ne semble-t-elle pas présenter la périodicité uniforme prévue par la théorie de Bergmann, la leucine occupant surtout des positions exopeptidiques et la valine des positions endopeptidiques.

Enfin la diversité que présentent les modalités de l'hydrolyse des protéines étudiées (caséine, édestine, globine, zéine) montre que leur structure n'est pas identique.

A 15<sup>h</sup>45<sup>m</sup> l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16<sup>h</sup>.

A. Lx.

---